

6. FOLGE, 1947, BAND 1, HEFT 4-5

# ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-  
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,  
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 436. Band

Kuratorium:

W. GERLACH, CHR. GERTHSEN, F. HUND, W. KOSSEL,  
M. v. LAUE, W. MEISSNER, F. PASCHEN †, M. PLANCK,  
R. W. POHL, R. ROMPE, R. SEELIGER,  
A. SOMMERFELD, W. WEIZEL

Herausgegeben von

E. GRÜNEISEN  
Marburg/L.

F. MÖGLICH  
Berlin

M. PLANCK  
Göttingen



JOHANN AMBROSIIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Redaktionschluß am 22. Mai 1947

# Inhalt

	Seite
Friedrich Paschen † (Mit Porträt).....	137
V. Fischer †: Die Rückflußkondensation von Dampfgemischen aus beliebig vielen Bestandteilen. (Mit 10 Abbildungen) .....	139
I. N. Stranski, Berlin-Dahlem, und R. Suhrmann, Braunschweig: Über die Elektronenemission kristalliner Metalloberflächen und ihre Beziehungen zu den Gesetzmäßigkeiten des Kristallbaus.	
I. Reine Einkristallobерflächen. (Mit 4 Abbildungen).....	153
II. Einkristallobерflächen mit adsorbierten Fremdatomen. (Mit 6 Abbildungen).....	169
B. Honigmann, K. Molière und I. N. Stranski, Berlin-Dahlem: Über den Gültigkeitsbereich der Thomson-Gibbs'schen Gleichung. (Mit 2 Abbildungen).....	181
Konrad Rausch, Marburg (Lahn): Untersuchungen an Antimon-Einkristallen im transversalen Magnetfeld. (Mit 21 Abbildungen).....	190
Rudolf Ritschl, Berlin-Karow: Untersuchungen über die Lumineszenzerregung von Zinksulfid-Kupfer-Phosphor durch langwelliges Licht. (Mit 6 Abbildungen).....	207
P. Jordan, Göttingen: Erweiterung der projektiven Relativitätstheorie ....	219
H. Ebert und J. Gielessen, Weida: Druck- und Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes einiger Legierungen.	
I. Einleitende Versuche. (Mit 13 Abbildungen).....	229
R. Seeliger und W. Bartholomeyczzyk, Greifswald: Die Abhängigkeit des normalen Kathodenfalls von der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode. I. (Mit 7 Abbildungen) .....	241
Lieselott Herforth, Berlin-Lichterfelde-Ost: Messungen sehr geringer Ionisationen mit der Strömungs-Ionisationskammer nach G. Hoffmann. (Mit 6 Abbildungen) .....	251
O. Stasiw und J. Teltow, Dresden: Über Fehlorderungserscheinungen in Silberhalogeniden mit Zusätzen. (Mit 3 Abbildungen) .....	261

Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechtes der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

Bezugspreis je Band zu 8 Heften, die zwanglos ausgegeben werden, RM. 34.—. Porto: Inland RM. 1.20. Preis eines Einzelheftes RM. 5.20, eines Doppelheftes RM. 10.40. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn *Geh.-Rat Prof. Dr. E. Gräfenisen*, (16) Marburg/L., Mainzer Gasse 33, und *Prof. Dr. F. Möglicb*, (1) Berlin-Buch, Lindenberger Weg 74, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte *druckfertig* einzuliefern und in den Korrekturen den bisherigen Raum des Textes nicht zu überschreiten. Die *Zeichnungen* sind in sorgfältiger Ausführung auf besonderen Blättern beizulegen.

Bei den *Zitaten* wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, das jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

Seite  
137

139

153

169

181

190

207

219

229

241

251

261

erher

hme

Ver-

Ver-

der

—.

eftes

auch

isen,

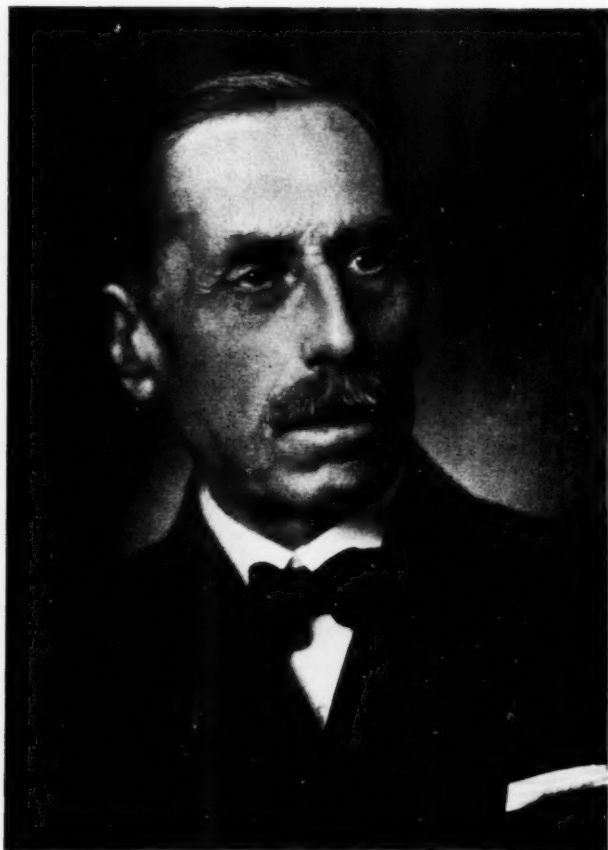
uch,

rek-

sind

Ver.

ist.



FRIEDRICH PASCHEN

22. I. 1865 — 25. II. 1947



# ANNALEN DER PHYSIK

6. FOLGE \* BAND 1, HEFT 4-5 \* 1947

## FRIEDRICH PASCHEN †

*Friedrich Paschen wurde am 22. Januar 1865 in Schwerin (Mecklenburg) geboren. Er studierte auf den Universitäten Berlin und Straßburg, promovierte in Straßburg 1888 bei Kundt und seinem Nachfolger E. Kohlrausch mit Messungen der Überspannung zwischen Kugeln, wurde dann Assistent von Hittorff am Physikalischen Institut der Akademie Münster (Westfalen), 1891 Assistent am Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Hannover, welchem damals Dieterici vorstand. Er habilitierte sich daselbst 1895, kam 1901 als ordentlicher Professor der Experimentalphysik nach Tübingen und blieb dort, bis er 1924 Nachfolger von Nernst an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt wurde. Da er bei der Übernahme dieses Amtes schon 59 Jahre alt war, ließ er sich die Zusicherung geben, daß er über die Altersgrenze hinaus im Amte bleiben könne. Trotzdem setzte ihn 1933, also mit 68 Jahren, die nationalsozialistische Regierung zugunsten von Johannes Stark ab. Er lebte dann im Ruhestand, bis in den Krieg hinein in Berlin im Hansaviertel, dann, nach der Zerstörung seiner Wohnung durch Bomben, in Potsdam. Dort starb er am 25. Februar 1947.*

*Reich war der Ertrag seiner Forschung. Aus seinen jungen Jahren (1889) stammt das nach ihm genannte Gesetz für die Zündspannung zwischen ebenen Elektroden, demzufolge sie nur von dem Produkt aus Druck und Plattenabstand abhängt. Für die Geschichte der Wärmestrahlung waren Marksteine seine Strahlungsmessungen von 1899, welche für kürzere Wellenlängen das 1896 von W. Wien aufgestellte Gesetz bestätigten, und vor allem die von 1901, welche für einen wesentlich größeren Bereich die volle Gültigkeit des Planckschen Gesetzes erbrachten. Und doch war sein eigentliches Gebiet die Spektro-*

skopie des Sichtbaren und der beiden anschließenden Bereiche. Er erweiterte ihre experimentellen Möglichkeiten wesentlich durch Erfindung der Paschen-Hohlkathode, durch die Schaffung einer neuen Ultrarot-Experimentiertechnik, welche dort auch Spektrallinien aufzufinden gestattet, und in Zusammenhang damit durch Konstruktion des hochempfindlichen Paschen-Galvanometers. Aber schon vor diesen Neuerungen gelang ihm in Zusammenarbeit mit C. Runge 1895 der Nachweis, daß das Gas, welches Ramsay kurz zuvor aus dem Cleveit hatte austreiben können, die bis dahin nur im Sonnenspektrum festgestellten Linien des Helium zeigt, also mit diesem bis dahin auf der Erde unbekannten Element identisch ist. Meisterstücke waren die vollständige Durchforschung der Funkenspektren, z. B. von Aluminium, erst recht die Serieneinordnung der etwa 1000 Linien des Neons. Entscheidend für den Siegeszug des Bohrschen Atommodells, also für die quantentheoretische Deutung der Linienspektren, war seine Arbeit von 1916 über „Bohrs Heliumlinien“; sie erbrachte unter anderem die genaue Übereinstimmung zwischen den theoretisch berechneten und den gemessenen Werten der Rydbergkonstanten. Und die Auffindung der ultraroten Paschenserie beim Wasserstoff (1908), die Entdeckung der Vereinfachung, welche der Zeemaneffekt in besonders starken Magnetfeldern erfährt (Paschen-Back-Effekt, 1912) sowie des Auftretens neuer Linien dabei (gemeinsam mit Back, 1921) haben alle wichtige Beziehungen zur modernen Atomtheorie. 1922 veröffentlichte Paschen zusammen mit Götze die erste Bearbeitung des gesamten spektroskopischen Tatsachenmaterials nach den Gesichtspunkten dieser Theorie, ein Werk, welches ein Jahrzehnt fahrend blieb. Ans Fabelhafte grenzte sein Gedächtnis für die sechs- bis siebenstelligen Werte von Wellenlängen, das ihm bis in sein hohes Alter treu blieb.

In Paschen verliert die Physik einen der hervorragendsten Spektroskopiker, die sie jemals besessen hat.

W. Heisenberg, H. Kopfermann, M. v. Laue, R. W. Pohl  
sowie Herausgeber und Verlag der Annalen der Physik.

# Die Rückflußkondensation von Dampfgemischen aus beliebig vielen Bestandteilen

Von V. Fischer†

(Mit 10 Abbildungen)

## Inhaltsübersicht

Es werden die Gleichungen zur Berechnung der Konzentrationen von Dampf und Kondensat in einem Rückflußkondensator aufgestellt. Ihre Anwendung wird an dem Beispiel des Claudeschen retour en arrière zur Vorzerlegung flüssiger Luft in ihre Bestandteile gezeigt. Ferner wird das Beispiel eines Rückflußkondensators zur Zerlegung eines Gemisches aus Methan, Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasserstoff durchgeführt, und zwar derart, daß aus dem Kondensator oben methanfreier Dampf und unten methanreiche Flüssigkeit entströmt. Außerdem wird eine allgemein geltende Differentialgleichung der Rektifikation abgeleitet, aus der sich verschiedene Sonderfälle der Kondensation und Rektifikation ergeben.

In zwei vorhergehenden Arbeiten wurde der Fall behandelt<sup>1)</sup>, daß Dampf und Kondensat eines Gemisches aus beliebig vielen Bestandteilen in derselben Richtung strömen. Es soll jetzt der Fall betrachtet werden, wo Dampf und Kondensat in entgegengesetzten Richtungen strömen. Man spricht dann von einem Rückflußkondensator. Das Schema eines solchen ist in Abb. 1 gegeben.

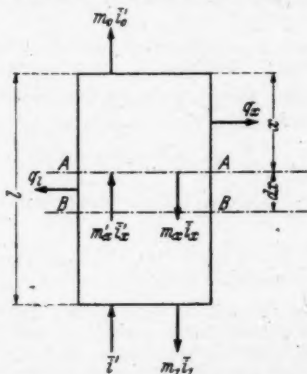


Abb. 1. Wärmebilanz im Rückflußkondensator

<sup>1)</sup> V. Fischer, Ann. Physik [5] 37, 63 (1940) und 42, 461 (1943).

Am unteren Ende eines Rohres von der Länge  $l$  ströme in der Zeiteinheit ein Mol eines Dampfgemisches aus  $n$  Bestandteilen ein. Das Rohr werde durch eine dasselbe umspülende verdampfende Flüssigkeit gekühlt, so daß aus dem Dampfgemisch  $m_1$  Molteile mit dem molaren Wärmeinhalt  $\bar{i}_1$  kondensieren und entgegen dem aufsteigenden Dampf aus dem Rohr abfließen, während  $m_0 = 1 - m_1$  Molteile des Gemisches das Rohr am oberen Ende als Dampf verlassen. Hierbei werde dem Gemisch auf dem Wege  $l$  die Wärmemenge  $q_1$  entzogen. Durch einen beliebigen Querschnitt  $AA$  im Abstand  $x$  vom oberen Ende des Rohres strömen  $m'_x$  Molteile Dampf mit dem molaren Wärmeinhalt  $\bar{i}'_x$  nach aufwärts, und es fließen  $m_x$  kondensierte Molteile mit dem molaren Wärmeinhalt  $\bar{i}_x$  nach unten, denen die an die Kühlflüssigkeit abgegebene Kondensationswärme  $q_x$  entspricht. Im Beharrungszustand gilt die Mengenbilanz

$$m'_x - m_x = 1 - m_1 = m_0 \quad (1)$$

und die Wärmebilanz

$$m'_x \bar{i}'_x - m_x \bar{i}_x = m_0 \bar{i}'_0 + q_x. \quad (2)$$

Für die Mengenbilanz des  $i$ -ten der  $n$  Bestandteile folgt aus Gl. (1), wenn wir die Molkonzentrationen mit  $z$  bezeichnen,

$$m'_x z'_{ix} - m_x z_{ix} = m_0 z'_{i0}. \quad (3)$$

Es bestehen für jeden Querschnitt  $n$  solche Gleichungen, wobei  $i$  gleich 1 bis  $n$  gilt.

Aus Gl. (3) ergibt sich ferner unter Beachtung von Gl. (1)

$$m_x = m_0 \frac{z'_{i0} - z'_{ix}}{z'_{ix} - z_{ix}} = m_0 \frac{z'_{i0} - z'_{ix}}{z'_{ix} - z_{ix}} = \dots = m_0 \frac{z'_{in} - z'_{ix}}{z'_{ix} - z_{ix}}. \quad (4)$$

Aus dem Dampfgemisch schlägt sich im Querschnitt  $AA$  ein Flüssigkeitsgemisch nieder, dessen Zusammensetzung dem Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf bei Temperatur und Druck in diesem Querschnitt entspricht. Dies gilt von Querschnitt zu Querschnitt, wobei die Temperatur vom unteren zum oberen Ende des Rohres stetig abnimmt, während die Strömung im Rohre bei gleichbleibendem Druck erfolgt.

Es wird im nachfolgenden angenommen, daß die Gemische innerhalb eines Temperatur- und Druckbereiches liegen, in dem die Mischungscharakteristiken vernachlässigbar gering sind. Dann gelten für das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeits- und Dampfgemisch die  $n$  Gleichungen<sup>2)</sup>

$$\kappa_{ix} z_{ix} = z'_{ix}. \quad (5)$$

Führen wir Gl. (5) in Gl. (3) ein, so folgt unter Berücksichtigung von Gl. (1)

$$z_{ix} = \frac{m_0 z'_{i0}}{(m_x + m_0) \kappa_{ix} - m_x}. \quad (6)$$

<sup>2)</sup> Vgl. V. Fischer, Ann. Physik [5] 37, 63 (1940). Statt  $p_{xi}$  ist hier  $\kappa_i$  gesetzt, da es sich um eine dimensionslose Größe handelt, so daß die Bezeichnung  $\kappa_i$  besser geeignet ist. — Über ein Berechnungsverfahren, das die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Flüssigkeit und Dampf nicht voraussetzt und die Zerlegungswirkung eines Rückflußkondensators auch abhängig von seiner Höhe zu ermitteln gestattet, hat H. Hausen auf der Tagung des VDJ-Fachausschusses „Destillier- und Rektifiziertchnik“ in Bitterfeld am 28. IV. 1941 vorgetragen.

Unter Beachtung, daß

$$\sum_{i=1}^n z_{i2} = 1 \quad (7)$$

ist, erhalten wir aus Gl. (6)

$$\sum_{i=1}^n \frac{m_0 z'_{i2}}{(m_x + m_0) \kappa_{i2} - m_x} = 1. \quad (8)$$

Sind  $n - n_1$  nicht kondensierende Bestandteile in dem Dampfgemisch enthalten, so lautet die Gleichung

$$\sum_{i=1}^{n_1} \frac{m_0 z'_{i2}}{(m_x + m_0) \kappa_{i2} - m_x} = 1. \quad (9)$$

Da die Strömung bei gleichbleibendem Druck erfolgt, ist  $\kappa_{i2}$  und damit der Ausdruck unter dem Summenzeichen für ein gegebenes  $m_x$  und einen gegebenen Anfangszustand des Gemisches nur eine Funktion der Temperatur. Die Bestimmung der Werte von  $z_{i2}$  aus Gl. (8) oder (9) geschieht auf dieselbe Weise wie dies bereits an anderer Stelle gezeigt wurde<sup>2)</sup>. Eine Vereinfachung der Rechnung ergibt sich, wenn ein Bestandteil, z. B. der Bestandteil 1, der die höchste Siedetemperatur haben möge, aus dem Dampfgemisch vollständig niedergeschlagen wird. Es ist dann  $z'_{12} = 0$  und die Mengenbilanz für den Bestandteil 1 geht nach Gl. (3) über in

$$m'_x z'_{12} = m_x z_{12}. \quad (10)$$

Damit folgt aus Gl. (5)

$$\kappa_{12} = \frac{m_x}{m'_x} = \frac{m_x}{m_x + m_0}. \quad (11)$$

Es ist somit durch  $m_x$  auch  $\kappa_{12}$  gegeben und damit die zugehörige Gleichgewichtstemperatur  $t_x$  des Gemisches. Mit  $t_x$  erhalten wir nun die übrigen Werte von  $\kappa_{i2}$  in Gl. (8).

Da für den Bestandteil 1 jetzt der Ausdruck (6) gleich  $\frac{0}{0}$  wird, ergibt sich aus aus Gl. (6) und (8)

$$\frac{m_0 z'_{12}}{(m_x + m_0) \kappa_{12} - m_x} = \frac{0}{0} = 1 - \sum_{i=2}^n \frac{m_0 z'_{i2}}{(m_x + m_0) \kappa_{i2} - m_x} = z_{12}. \quad (12)$$

Es ist noch die Zusammensetzung und die Temperatur des unten abfließenden Kondensats und des oben abströmenden Dampfes zu bestimmen.

Für das abfließende Kondensat gilt

$$\sum_{i=1}^n z_{i1} = \sum_{i=1}^{n_1} z'_{i1} = 1. \quad (13)$$

Ist die Zusammensetzung des zugeführten Dampfes gegeben, so läßt sich die Siedetemperatur des Gemisches und die Zusammensetzung des Kondensates aus Gl. (13) berechnen.

Für die Berechnung der Zusammensetzung des am oberen Ende des Rohres abströmenden Dampfes beachten wir, daß die Mengenbilanz Gl. (3) für den obersten und untersten Querschnitt des Rohres übergeht in

$$z'_{i1} - m_1 z_{i1} = m_0 z'_{i2}. \quad (14)$$





Im  $i$ ,  $z$ -Diagramm sei  $A'_1B'_1$  die Siedelinie und  $A'B'$  die Taulinie eines Gemisches aus den Bestandteilen 1 und 2. In dem darüber befindlichen  $T$ ,  $z$ -Diagramm gehen die Siede- und Taulinie durch die Punkte  $A$  und  $B$ . Durch die Punkte  $C$  und  $D$  mit den Abszissen  $z_{1x}$  und  $z'_{1x}$  und der Ordinate  $T_x$  sei ein Gleichgewichtszustand zwischen Dampf und Flüssigkeit gegeben. Ziehen wir durch  $C$  eine Ordinate, die die Siedelinie  $A'_1B'_1$  in  $C'$  schneidet und durch  $D$  eine Ordinate, die die Taulinie in  $D'$  schneidet und legen wir durch  $C'D'$  eine Gerade, so hat ihr Schnittpunkt  $P_x$  mit einer Parallelen zur Ordinatenachse im Abstand  $z'_{1x}$  nach Gl. (2) und (3) die Ordinate  $\bar{t}'_0 + \frac{q_x}{m_0}$ . Damit ist der Wert der Kondensationswärme  $q_x$  gegeben,

die dem Dampfgemisch in dem Teil des Rohres über dem Querschnitt  $AA$ , siehe Abb. 1, entzogen wird. In  $P_x$  können wir uns nach Gl. (2) die Masse  $m_0 = m'_x - m_x$  konzentriert denken, in  $D'$  die Masse  $m'_x$  und in  $C'$  die Masse  $m_x$ . Dann ist der Massenpunkt  $P_x$  die Differenz der Massenpunkte  $D'$  und  $C'$ .

Aus Abb. 2 erkennen wir noch folgendes: Ein Flacherwerden von  $C'D'$ , siehe  $C'_1D'$ , das zu einer Verminderung der abzugebenden Wärme führen würde, wie die Verlängerung von  $C'_1D'$  bis zum Schnitt mit der Ordinate durch  $z'_{1x}$  zeigt, ist nicht möglich, da die Rektifikation nicht besser werden kann, als im Gleichgewichtszustand, was für  $C_1D$  der Fall wäre. Ein Steilerwerden von  $C'D'$ , siehe  $C'_2D'$ , führt zu einer Verschlechterung der Rektifikation, wie die Linie  $C_2D$  zeigt. Zugleich ergibt sich eine Vermehrung der Kondensationswärme  $q_x$ , was aus der Verlängerung von  $C'_2D'$  bis zum Schnitt mit der Ordinate durch  $z'_{0x}$  folgt. Damit ist zugleich eine Vermehrung der verdampfenden Kühlflüssigkeit gegeben, und es müßte ferner das Kondensat kälter werden als der Dampf, da die Ordinate von  $C_2$  kleiner ist als von  $C$ .  $q_x$  ist daher für den Gleichgewichtszustand die kleinstmögliche und zugleich günstigste Kondensationswärme.

Für den Querschnitt  $BB$  im Abstand  $dx$  vom Querschnitt  $AA$ , siehe Abb. 1, dem in Abb. 2 der durch  $EF$  und  $E'F'$  gegebene Gleichgewichtszustand entspricht, verschiebt sich der Pol  $P_x$  um  $\frac{dq_x}{m_0}$  nach  $Q_x$ . Der Stoffaustausch geht daher stetig und bei gleicher Temperatur des Dampfes und seines Kondensates vor sich.

## 2. Differentialgleichungen der Rektifikation

Beim Rückflußkondensator strömen Dampf und Flüssigkeit in entgegengesetzten Richtungen. Es handelt sich also um einen Rektifikationsvorgang, dessen Differentialgleichung im nachfolgenden abgeleitet wird. Aus dieser ergeben sich auch verschiedene Sonderfälle.

Abb. 3 gibt Ein- und Ausströmen des  $i$ -ten Bestandteiles des Gemisches in einem Stromelement von der Höhe  $dx$ . Aus der gesamten Mengenbilanz folgt

$$dm_x = dm'_x \quad (17)$$

und aus jener für den  $i$ -ten Bestandteil

$$m_x z_{ix} + (m'_x - dm'_x)(z'_{ix} + dz'_{ix}) = m'_x z'_{ix} + (m_x - dm_x)(z_{ix} + dz_{ix}).$$

Damit erhalten wir unter Beachtung von Gl. (17)

$$m'_x dz'_{ix} - m_x dz_{ix} = (z'_{ix} - z_{ix}) dm_x. \quad (18)$$

Kirschbaum behandelt den Fall, daß die gebildete Flüssigkeit an jeder Stelle sofort abgeführt wird<sup>5)</sup>. Es wird dann in Gl. (18)  $m_x = 0$ , und sie geht über in den Kirschbaumschen Fall

$$\frac{dm'_x}{m'_x} = \frac{dz'_{i_x}}{z'_{i_x} - z'_{i_0}} \quad (19)$$

Badger und Warren behandeln den Fall, daß der gebildete Dampf überall sofort abgeführt wird<sup>6)</sup>. Es wird dann in Gl. (18)  $m'_x = 0$ , und sie geht über in den Rayleighschen Fall

$$\frac{dm_x}{m_x} = \frac{dz_{i_x}}{z_{i_x} - z'_{i_0}} \quad (20)$$

Bei isolierten Rektifikationssäulen ist die Menge  $m_x$  der herabrieselnden Flüssigkeit und  $m'_x$  des aufsteigenden Dampfes in vielen Fällen, wie z. B. bei der Trennung der Luft, nahezu konstant. Damit ergibt sich aus Gl. (18)

$$m_x (z_{i_x} - z_{i_0}) = m' (z'_{i_x} - z'_{i_0}). \quad (21)$$

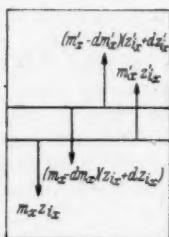


Abb. 3. Differentielle Mengenbilanz

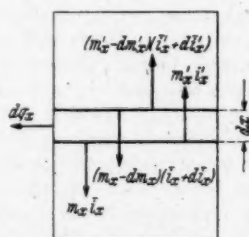


Abb. 4. Differentielle Wärmebilanz

Aus Abb. 4 folgt die Wärmebilanz für ein Stromelement

$$m_x i_x + (m'_x - dm'_x) (\bar{i}'_x + d\bar{i}'_x) + dq_x = m'_x \bar{i}'_x + (m_x - dm_x) (\bar{i}_x + d\bar{i}_x),$$

und daraus

$$m'_x d\bar{i}'_x - m_x d\bar{i}_x = (\bar{i}'_x - \bar{i}_x) dm_x - dq_x. \quad (22)$$

Bezeichnen wir die molare Verdampfungswärme bei gleichem Druck und gleicher Temperatur mit  $\bar{r}_x$ , so können wir setzen

$$\bar{i}'_x - \bar{i}_x = \bar{r}_x. \quad (23)$$

Gleichung (22) geht damit über in

$$m'_x d\bar{i}'_x - m_x d\bar{i}_x = \bar{r}_x dm_x - dq_x. \quad (24)$$

Ist für die isolierte Rektifikationssäule  $m_x$  und  $m'_x$  konstant, so ergibt sich aus Gl. (24)

$$m_x (\bar{i}_x - \bar{i}_0) = m'_x (\bar{i}'_x - \bar{i}'_0). \quad (25)$$

<sup>5)</sup> E. Kirschbaum, Chem. Fabrik 1930, 181–183.

<sup>6)</sup> Badger u. Warren, Elements of Chemical Engineering, New York u. London, 2. Aufl. 1936, S. 336.



## 3. Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch

Als Beispiel wählen wir den am Boden eines Claudeschen Luftverflüssigungs- und Trennapparates eingebauten Rückflußkondensator (retour en arrière) für die Vorzerlegung der Luft in Sauerstoff und Stickstoff<sup>1)</sup>. Dieser besteht aus einer größeren Anzahl enger Rohre; doch sind in Abb. 5 nur zwei Rohre I und II dargestellt, da in jedem einzelnen Rohr die zu beschreibenden Vorgänge die gleichen sind. In den unteren Sammelbehälter von Rohr I trete ein Mol auf  $-130^{\circ}\text{C}$  vorgekühlte Luft von 50 at mit dem Wärmeinhalt  $\bar{i}$  ein. Die Zusammensetzung der Luft sei unter Vernachlässigung der in ihr enthaltenen Edelgase  $z_o = 0,21$ ,  $z_v = 0,79$ . Dabei beziehen sich die Zeiger  $\omega$  und  $v$  auf gasförmigen Sauerstoff bzw. Stickstoff. Die Luft werde bei  $a$  durch ein Ventil auf 5 at entspannt, wobei sich 13% verflüssigen, so daß  $m'_1 = 0,87$  Molteile Luft mit dem Wärmeinhalt  $\bar{i}'_1$  in das Rohr I

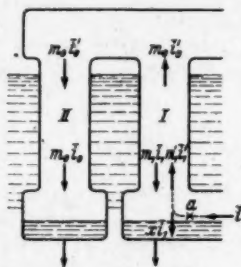


Abb. 5. Schema eines Rückflußkondensators zur Vorzerlegung eines Sauerstoff-Stickstoff-Gemisches

des Rücklaufkondensators eintreten. Infolge Kühlung der Luft durch verdampfenden Sauerstoff von 1 at, der den Kondensator umspült, werden  $m_1$  Molteile mit dem Wärmeinhalt  $\bar{i}_1$  verflüssigt und strömen unten ab. Die dampfförmig bleibenden Molteile  $m_0$  mit dem Wärmeinhalt  $\bar{i}_0$  treten oben aus dem Rohr I aus und strömen durch das Rohr II nach abwärts. Dabei werden sie ebenfalls durch den verdampfenden Sauerstoff gekühlt und verflüssigt. Die Kondensate aus den Rohren I und II sammeln sich in Behältern am Boden des Kondensators, aus dem sie zur weiteren Zerlegung in die über dem Kondensator befindliche Trennsäule geleitet werden.

Die Sauerstoffbilanz des vom Entspannungsventil  $a$  abströmenden Flüssigkeits-Dampf-Gemisches lautet, wenn wir mit  $z_o$  die Konzentration des aufsteigenden Dampfes und mit  $z_v$  jene des abfließenden Niederschlages bezeichnen,

$$0,87 z_{o_1} + 0,13 z_{v_1} = 0,21. \quad (26)$$

In einem  $T, z$ -Diagramm, siehe Abb. 6 rechts oben, sind die Gleichgewichtsisobaren für ein Sauerstoff-Stickstoffgemisch bei 5 at nach Dodge und Dunbar<sup>2)</sup> für den Bereich des Rücklaufkondensators eingezeichnet. Wir setzen nun statt Gl. (26)

$$0,87 z_{o_1} + 0,13 z_{v_1} = x. \quad (27)$$

<sup>1)</sup> B. F. Dodge u. A. K. Dunbar, J. Amer. chem. Soc. 49, 591 (1927).

<sup>2)</sup> G. Claude, Air liquide, oxygène, azote, Paris 1909, S. 360.

Bestimmen wir für verschiedene zusammengehörige Werte von  $z_{w_1}$  und  $z_{o_1}$  die Werte von  $x$  und tragen diese als Ordinaten über den Werten von  $z_{w_1}$  als Abszissen auf, so gibt der Schnittpunkt einer Parallelen im Abstand 0,21 von der Abszissenachse mit der erhaltenen  $x$ -Kurve durch seine Abszisse die Gleichgewichtskonzentration  $z_{w_1} = 0,485$  des vom Entspannungsventil aufsteigenden Dampfes. Der

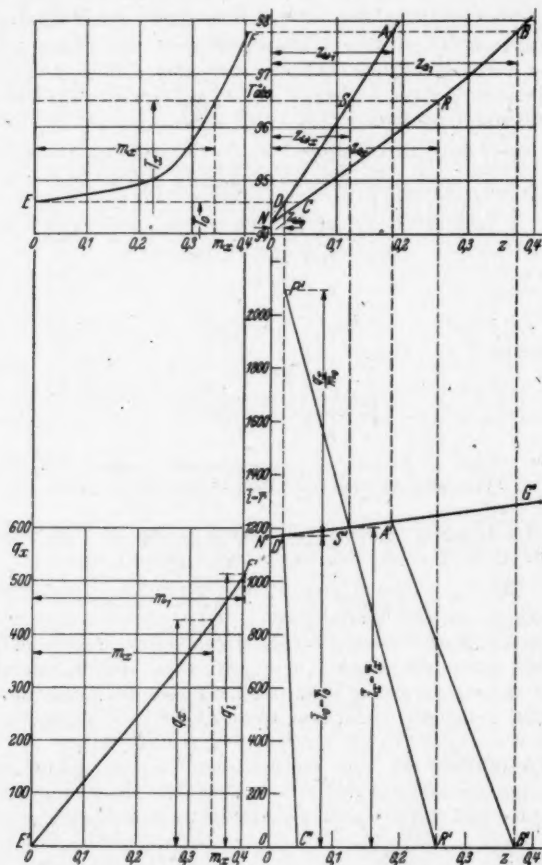


Abb. 6. Rückflußkondensation eines Sauerstoff-Stickstoff-Gemisches

zugehörige Wert der Konzentration der bei der Expansion niedergeschlagenen Flüssigkeit ist  $z_{o_1} = 0,375$ . Wir setzen voraus, daß die Länge des Rohres I so gewählt ist, daß das von diesem abströmende Kondensat dieselbe Konzentration hat. Die zugehörigen Zustandspunkte sind im  $T, z$ -Diagramm der Abb. 6 A und B, und die Siedetemperatur ist  $T_1 = 97,8^\circ$  abs.

Der am oberen Ende des Rohres I abströmende Dampf habe die Sauerstoffkonzentration  $z_{w_0} = 0,02$ . Dem entsprechen die Zustandspunkte  $C$  und  $D$  im  $T, z$ -Diagramm, sowie die Siedetemperatur  $T_0 = 94,6^\circ$  abs.

Der Wirkungsbereich der Rektifikation liegt im Rückflußkondensator daher zwischen den Temperaturen  $T_1 = 97,8^\circ$  abs. und  $T_0 = 94,6^\circ$  abs. Er ist im  $T, z$ -Diagramm der Abb. 6 begrenzt durch  $ABCD$ .

Zur Berechnung von  $m_1$  und  $m_0$  folgt für den Ein- und Austrittsquerschnitt die Mengenbilanz für den Sauerstoff

$$m_0 z_{w_0} + m_1 z_{01} = m'_1 z'_{w_1} \quad (28)$$

Daraus ergibt sich, vgl. Gl. (4),

$$m_1 = m_0 \frac{z_{w_1} - z_{w_0}}{z_{01} - z_{w_1}} \quad (29)$$

Mit den obigen Werten für die Konzentrationen erhalten wir aus Gl. (29)  $m_0 = 0,465$  und  $m_1 = m'_1 - m_0 = 0,405$ .

Die den einzelnen Rohrquerschnitten mit den Temperaturen  $T_x$  entsprechenden Kondensatmengen folgen nach Gl. (4) aus

$$m_x = m_0 \frac{z_{w_x} - z_{w_0}}{z_{0x} - z_{w_1}} \quad (30)$$

Z. B. erhalten wir aus den Gleichgewichtsisobaren der Abb. 6 für  $T_x = 96,5^\circ$  abs.  $z_{w_x} = 0,12$  und  $z_{0x} = 0,255$ . Damit ergibt sich aus Gl. (30)  $m_x = 0,344$ . Auf diese Weise ist die Kurve  $EF$  mit den Temperaturen  $T_x$  als Ordinaten und den Kondensatmengen  $m_x$  als Abszissen entstanden.

Wir setzen wieder im  $i, z$ -Diagramm der Abb. 6 rechts unten  $\bar{i}_0 = 0$  und  $\bar{i}_n = 0$ , so daß die Siedelinie mit der Abszissenachse zusammenfällt<sup>\*)</sup>. Es wird dann in Gl. (2), wenn wir die molaren Verdampfungswärmen mit  $\bar{r}$  bezeichnen,  $\bar{i}'_x = \bar{r}_x$  und  $\bar{i}'_0 = \bar{r}_0$ . Die Gl. (2) geht dann über in

$$m'_x \bar{r}_x = m_0 \bar{r}_0 + q_x \quad (31)$$

Die molaren Verdampfungswärmen von Sauerstoff und Stickstoff sind bei 5 at  $\bar{r}_0 = 46,5 \cdot 32 = 1488$  und  $\bar{r}_n = 41,6 \cdot 28 = 1164,8$ . Damit erhalten wir die Taulinie  $N'G'$  im  $\bar{r}, z$ -Diagramm, und es folgt für den Zustandspunkt  $D'$  mit der Abszisse  $z_{w_0} = 0,02$  als Ordinate  $\bar{r}_0 = 1488 \cdot 0,02 + 1164,8 \cdot 0,98 = 1171$  kcal/Mol.

Es ergeben sich nun z. B. bei der Temperatur  $T_x = 96,5^\circ$  abs. im  $T, z$ -Diagramm auf der Siede- und Taulinie die Zustandspunkte  $R$  und  $S$ . Ihre Projektionen im  $\bar{r}, z$ -Diagramm sind  $R'$  und  $S'$ . Die Verlängerung von  $R'S'$  schneidet die Ordinate durch  $D'$  im Punkte  $P'$ . Dann wird nach Gl. (31)  $D'P' = \frac{q_x}{m_0}$  und  $q_x = 930 \cdot 0,465 = 432,5$  kcal. Ebenso lassen sich weitere Werte von  $q_x$  in Abhängigkeit von  $T_x$  ermitteln. Tragen wir sie als Ordinaten über den Werten von  $m_x$  als Abszissen auf, so erhalten wir in Abb. 6 die schwach gekrümmte Kurve  $EF'$ .

Die Temperatur des als Kühlflüssigkeit den Kondensator umspülenden bei 1 at verdampfenden Sauerstoffs ist  $T_{s_0} = 90,25^\circ$  abs. Tragen wir über den Temperaturdifferenzen  $\Delta T_x = T_x - T_{s_0}$  als Abszissen die Werte von  $q_x$  als Ordinaten

<sup>\*)</sup> V. Fischer, Ann. Physik [5] 42, 461 (1943).

auf, so ergibt sich die in Abb. 7 dargestellte Kurve, die sich durch

$$q_x = a - \frac{b}{\Delta T_x - c} \quad (32)$$

wiedergeben läßt, wobei  $a = 716,6$ ,  $b = 895,75$ ,  $c = 3,1$  ist.

Für den Wärmeübergang durch die Rohre des Rückflußkondensators gilt

$$\mu dq_x = \kappa n_1 d\pi \Delta T_x dx. \quad (33)$$

Dabei bedeuten  $\mu$  die Anzahl der zugeführten Mole des Dampfgemisches und  $n_1$  die Anzahl der Rohre, durch die das Dampfgemisch strömt,  $\kappa$  die Wärmedurchgangszahl und  $d$  den mittleren Rohrdurchmesser.

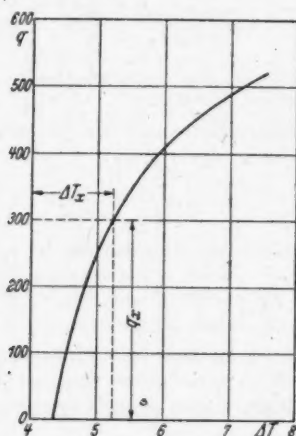


Abb. 7.  $\Delta T, q$ -Kurve.

Führen wir Gl. (32) in Gl. (33) ein, so geht sie über in

$$dx = \frac{\mu}{\kappa n_1 d \pi} \frac{b}{(\Delta T_x - c)^2} d\Delta T_x. \quad (34)$$

Integrieren wir Gl. (34) zwischen den Grenzen  $\Delta T_0$  und  $\Delta T_1$ , so erhalten wir, wenn  $l$  die von der Kühlflüssigkeit benetzte Rohrlänge ist,

$$l = \frac{\mu}{\kappa n_1 d \pi} \frac{b}{c} \left[ \frac{1}{c} \ln \frac{\Delta T_1 (\Delta T_0 - c)}{\Delta T_0 (\Delta T_1 - c)} + \frac{\Delta T_1 - \Delta T_0}{(\Delta T_1 - c) (\Delta T_0 - c)} \right]. \quad (35)$$

Mit  $\Delta T_0 = T_0 - T_{s_0} = 4,35$  und  $\Delta T_1 = T_1 - T_{s_0} = 7,55$  folgt aus Gl. (35)

$$n_1 = 103,6 \frac{\mu}{\kappa l d \pi}. \quad (36)$$

Aus Gl. (36) können wir die nötige Anzahl der Rohre  $n_1$  des Kondensators berechnen, wenn die Wärmedurchgangszahl, die Länge der Rohre und der Rohrquerschnitt gegeben sind.

In dem Rohr II schlägt sich der Stickstoffdampf nieder, wobei Dampf und Kondensat in gleicher Richtung nach abwärts strömen und die Temperatur von  $94,6^\circ$  abs. auf  $94,35^\circ$  abs. sinkt, wie sich aus Siede- und Taulinie der Abb. 6 ergibt.

Diese geringe Temperaturänderung können wir vernachlässigen und setzen  $\Delta T_x = \Delta T_0 = 4,35 = \text{konst.}$  Aus Gl.(33) folgt damit durch Integration, wenn  $q_n$  die den Stickstoffrohren entzogene Kondensationswärme je Mol bedeutet und  $n_n$  die Anzahl der Stickstoffrohre,

$$\mu q_n = \alpha n_n d \pi \Delta T_0 \cdot l. \quad (37)$$

Führen wir in Gl. (37) die molare Verdampfungswärme  $\bar{r}_0 = 1171 \text{ kcal/Mol}$  ein, so gilt

$$q_n = m_0 \bar{r}_0.$$

Damit erhalten wir aus Gl. (37) für die Berechnung der Anzahl  $n_n$  der Stickstoffrohre

$$n_n = 125,2 \frac{\mu}{\alpha l d \pi}. \quad (38)$$

#### 4. Methan-Kohlenoxyd-Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch

In einem Rücklaufkondensator, den Abb. 8 im Schema darstellt, trete am Boden ein Mol eines Dampfgemisches aus Methan, Kohlenoxyd, Stickstoff, und Wasserstoff mit dem Wärmeinhalt  $\bar{i}$  ein, durchströme die Rohre des Kondensators, wobei es durch verdampfenden Stickstoff, der die Rohre umspült, gekühlt wird. Die

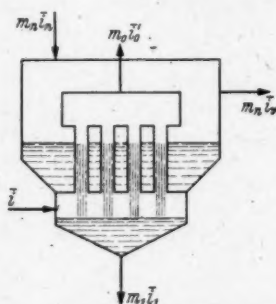


Abb. 8. Schema eines Rückflußkondensators

Verdampfung werde so geregelt, daß das am Kopfe des Kondensators abströmende Gemisch aus  $m_0$  Molteilen mit dem Wärmeinhalt  $\bar{i}_0'$  frei von Methan ist. Es fließt daher am Boden des Kondensators das ganze Methan mit dem gebildeten Kondensat ab, das aus  $m_1$  Molteilen mit dem molaren Wärmeinhalt  $\bar{i}_1$  besteht. Der Wasserstoff ist gegen die andern Bestandteile so hoch überhitzt, daß er nicht kondensiert.

Wir versehen die Molkonzentrationen von Methan, Kohlenoxyd, Stickstoff, Wasserstoff im gasförmigen Zustand mit  $\mu, \gamma, \nu, v$  und im flüssigen Zustand mit  $m, c, n, h$ . Die Zusammensetzung des am Boden des Rückflußkondensators einströmenden Gemisches sei gegeben durch  $z_\mu = 0,27, z_\gamma = 0,07, z_\nu = 0,11, z_v = 0,55$ . Sein Druck sei 10 at. Für das abfließende Kondensat gilt nach Gl. (13)

$$\frac{0,27}{\alpha_m} + \frac{0,07}{\alpha_c} + \frac{0,11}{\alpha_n} = 1. \quad (39)$$

Bei  $p = 10 \text{ at}$  lassen sich auf die obigen Gase noch die Gesetze für vollkommene Gase anwenden und die Mischungswärmen als gering vernachlässigen. Es wird

daher, wenn wir unter  $p_{sm}$ ,  $p_{sc}$  und  $p_{sn}$  die Sättigungsdrucke von Methan, Kohlenoxyd und Stickstoff verstehen,

$$x_m = \frac{p_{sm}}{10}, x_c = \frac{p_{sc}}{10}, x_n = \frac{p_{sn}}{10}.$$

Gl. (39) ist erfüllt für  $T = 123,8^\circ$  abs. und die zugehörigen Sättigungsdrucke  $p_{sm} = 2,9$  at,  $p_{sc} = 23,1$  at,  $p_{sn} = 30$  at. Damit ist die Zusammensetzung der aus dem Kondensator abströmenden Flüssigkeit gegeben durch  $z_m = 0,93$ ,  $z_c = 0,03$ ,  $z_n = 0,04$ .

Die Menge des Kondensats berechnet sich nach Gl. (15) zu  $m_1 = 0,29$ . Damit wird nach Gl. (1) die Menge des am Kopf des Kondensators abströmenden Dampfes  $m_0 = 0,71$ . Für die Zusammensetzung dieses Dampfes folgt aus Gl. (14)  $z_{v_m} = 0,086$ ,  $z_{v_c} = 0,139$ ,  $z_{v_n} = 0,775$ .

Für die Temperatur des vom Kopf des Kondensators abströmenden Dampfes ergibt sich nach Gl. (16) aus

$$\frac{0,086}{x_{c_0}} + \frac{0,139}{x_{n_0}} = 1 \quad (40)$$

$T_0 = 87,3^\circ$  abs. mit den zugehörigen Sättigungsdrucke  $p_{sc_0} = 1,72$  at und  $p_{sn_0} = 2,78$  at. Dem abströmenden Dampf entspricht die Flüssigkeitszusammensetzung  $z_{c_0} = 0,5$ ,  $z_{n_0} = 0,5$ .

Betrachten wir z. B. einen Querschnitt im Abstand  $x$  von der Oberkante eines Rohres, durch den die kondensierte Menge  $m_x = 0,1$  strömt, dann folgt aus Gl. (11)

$$x_m = \frac{0,1}{0,1 + 0,71} = 0,123.$$

Damit wird  $p_{sm} = 1,23$  at. Die zu diesem Druck gehörende Siedetemperatur ist  $T_{sm} = 113^\circ$  abs. Da die Temperatur für alle Bestandteile des Gemisches die gleiche sein muß, ist dessen Temperatur im Abstand  $x$  durch  $T_x = 113^\circ$  abs. gegeben. Wir finden dafür aus den Dampfspannungskurven für Kohlenoxyd und Stickstoff  $p_{sc} = 13,2$  at,  $p_{sn} = 17,3$  at. Damit erhalten wir aus Gl. (5), (6), (9) und (12)  $z_{\mu_x} = 0,106$ ,  $z_{v_x} = 0,083$ ,  $z_{r_x} = 0,132$ ,  $z_{v_c} = 0,679$  und  $z_{m_x} = 0,861$ ,  $z_{c_x} = 0,063$ ,  $z_{n_x} = 0,076$ . Auf diese Weise kann man die Rechnung für jeden beliebigen Rohrquerschnitt durchführen und erhält im  $T, z$ -Diagramm der Abb. 9 die Siede- und Taulinien für  $p = 10$  at sowie eine Kurve  $FG$  mit  $m_x$  als Abszissen und  $T_x$  als Ordinaten.

Das  $T, z$ -Diagramm ist durch das darunter befindliche  $i, z$ -Diagramm ergänzt, aus dem sich mit Hilfe der Grassmannschen Punktrechnung die Kondensationswärmen  $q_x$  bestimmen lassen.

Da ein Zustandsdiagramm für Kohlenoxyd fehlt und auch die verschiedenen Zustandsdiagramme der übrigen Bestandteile wegen ihrer verschiedenen Integrationskonstanten nicht nebeneinander verwendbar sind, wurde zur Bestimmung der molaren Wärmeinhalte  $i$  das Gesetz der übereinstimmenden Zustände von Van der Waals benutzt und für die Umrechnung das Entropie-Temperatur-Diagramm für Wasserstoff von Keesom und Houthoff<sup>10)</sup> genommen.

<sup>10)</sup> W. H. Keesom u. D. I. Houthoff, Commun. phys. Lab. Univ. Leiden, Suppl. 65 d, S. 25.

Es ist nun

$$\bar{i}'_x = m_m i_{\mu_x} z_{\mu_x} + m_c i_{\gamma_x} z_{\gamma_x} + m_n i_{\nu_x} z_{\nu_x} + m_h i_{\epsilon_x} z_{\epsilon_x}, \quad (41)$$

$$\bar{i}_x = m_m i_{m_x} z_{m_x} + m_c i_{c_x} z_{c_x} + m_n i_{n_x} z_{n_x}. \quad (42)$$

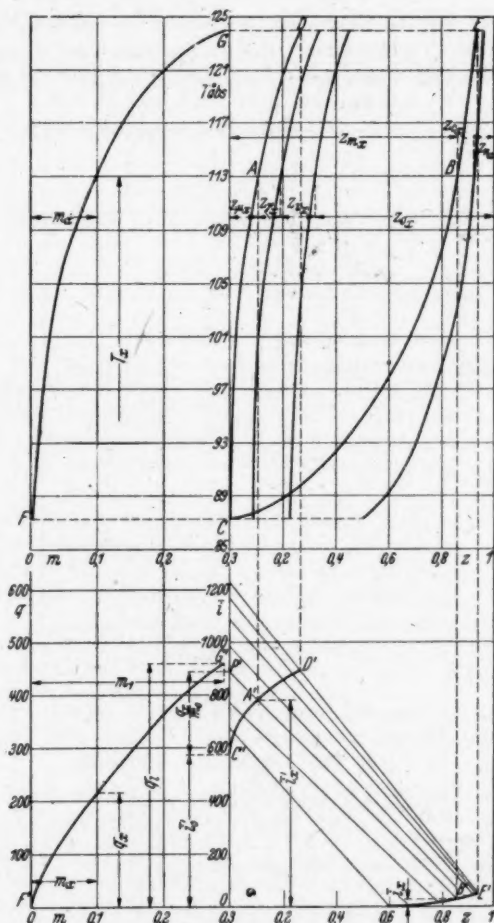


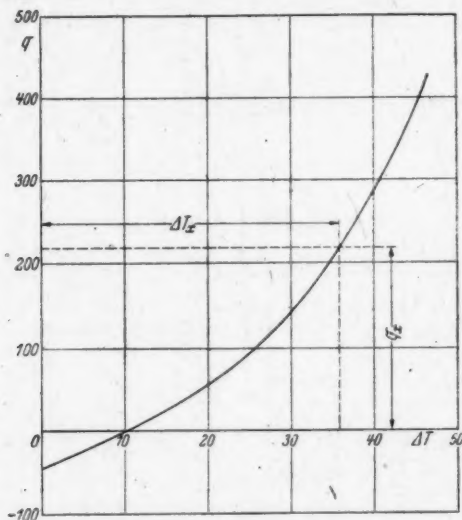
Abb. 9. Rückflußkondensation eines Methan-Kohlenoxyd-Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches

Die Molekulargewichte sind  $m_m = 16$ ,  $m_c = m_n = 28$ ,  $m_h = 2$ . Mit den obigen Werten für die Konzentrationen bei  $m_x = 0,1$  ergibt sich für das Dampfgemisch  $\bar{i}'_x = 778$  kcal/Mol und für das Flüssigkeitsgemisch  $\bar{i}_x = 30,5$  kcal/Mol. Damit



erhalten wir im  $\bar{i}, z$ -Diagramm die Punkte  $A'$  und  $B'$ , denen im  $T, z$ -Diagramm die Punkte  $A$  und  $B$  entsprechen. Durch  $A'$  und  $B'$  legen wir einen Polstrahl, der die Ordinatenachse in  $P'$  schneidet. Dann ist nach Gl. (2)  $OP' = \bar{i}'_0 + \frac{q_x}{m_0}$ .

Für  $\bar{i}'_0$  finden wir wieder mit Hilfe des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände  $\bar{i}'_0 = 576 \text{ kcal/Mol.}$  Aus dem Diagramm lesen wir  $OP' = 885 \text{ kcal/Mol}$  ab. Damit wird  $q_x = m_0(OP' - \bar{i}'_0) = 219,4 \text{ kcal.}$  Ebenso bestimmen wir weitere Werte von  $\bar{i}'_x$  und  $\bar{i}_x$  und erhalten die Taulinie  $C'D'$  und die Siedelinie  $OE'$ . Dem entsprechen

Abb. 10.  $\Delta T, q$ -Kurve

im  $T, z$ -Diagramm die Tau- und Siedelinie  $CD$  und  $CE$ . Mit den Werten von  $m_x$  als Abszissen und  $q_x$  als Ordinaten ergibt sich die Kurve  $F'G'$ . Für die gesamte kondensierte Menge  $m_1 = 0,29$  wird die Kondensationswärme  $q_t = 461 \text{ kcal.}$

Die Temperatur des bei 1 at als Kühlflüssigkeit verdampfenden Stickstoffes ist  $T_{s_n} = 77,4^\circ \text{ abs.}$  Tragen wir über den Temperaturdifferenzen  $\Delta T_x = (T_x - T_{s_n})$  als Abszissen die Werte von  $q_x$  als Ordinaten auf, so erhalten wir die in Abb. 10 dargestellte Kurve. Diese ist wiedergegeben durch

$$q_x = a - \frac{b}{\Delta T_x - c}. \quad (43)$$

Dabei wird  $a = -334,4$ ,  $b = 21705$ ,  $c = 75$ .

Die Anzahl der Rohre des Rücklaufkondensators bei gegebener Länge und gegebenem Querschnitt der Rohre kann wieder analog wie beim Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch bestimmt werden.

(Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 1944.)



# **Über die Elektronenemission kristalliner Metalloberflächen und ihre Beziehungen zu den Gesetzmäßigkeiten des Kristallbaus<sup>1)</sup>**

## **1. Reine Einkristalloberflächen**

**Von I. N. Stranski und R. Suhrmann**

(Mit 4 Abbildungen)

### **Inhaltsübersicht**

Es werden die Ergebnisse der Elektronenemissionsforschung - denen der Kristallbauforschung am Wolfram-Einkristall gegenübergestellt. Daraus ergeben sich drei mögliche Beziehungen zwischen den Austrittspotentialen der Kristallflächen und den Eigenschaften, die die Kristallfläche als solche charakterisieren: 1. Die Abtrennarbeiten der Atome, 2. die Atomkettendichte und 3. die spezifische Oberflächenenergie.

Es wird angegeben, in welcher Weise die Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten auf experimentellem Wege getroffen werden kann. Z. Z. erscheint ein Zusammenhang zwischen Elektronenaustrittsarbeit und spezifischer Oberflächenenergie als besonders ergiebig für weitere Folgerungen. Aus ihm werden die Verhältnisse der Atomabtrennarbeiten sowie die spezifischen Oberflächenenergien für die einzelnen Kristallflächen berechnet. Bemerkenswerterweise ergibt sich das Verhältnis von Atomabtrennarbeit aus der Halbkristall-Lage zu Elektronenaustrittsarbeit aus derselben Lage zu 2.

### **1. Einleitung und Problemstellung**

Bei der bisherigen theoretischen Behandlung der Elektronenemissionsvorgänge metallischer Oberflächen ließ man im allgemeinen die Struktur der Kristalloberfläche unberücksichtigt, indem man sie, insbesondere bei den elektrischen Bildkraftbetrachtungen, als spiegelnde Ebene voraussetzte. Gelegentlich wurden zwar Stellen erhöhten Adsorptionsvermögens, „aktive Zentren“<sup>2)</sup>, angenommen. Ihr Vorhandensein wurde aber für die Theorie als unbequem empfunden und daher

<sup>1)</sup> Diese und die folgende Arbeit waren bereits im November 1943 abgeschlossen und sollten in den „Chemischen Reichsberichten“ (dort eingegangen im Dezember 1943) abgedruckt werden. Durch Bombenschaden bei der Redaktion und durch die weiteren Kriegsergebnisse wurde das Erscheinen hinausgezögert.

<sup>2)</sup> I. Langmuir u. J. B. Taylor, *Physic. Rev.* **40**, 463 (1932).

nach Möglichkeit durch andere Vorstellungen, die der Homogenität der Oberflächen nicht widersprachen, ersetzt<sup>3)</sup>. Erst die in den letzten Jahren durch elektronenoptische Untersuchungen an reinen und mit Fremdatomen bedeckten poly-<sup>4)</sup> und monokristallinen<sup>5)</sup> Metalloberflächen erhaltenen Ergebnisse zeigten in überzeugender Weise, daß tatsächlich Unterschiede in der Größe der Elektronenemission verschiedener Kristallflächen bestehen, die von der Theorie nicht übergangen werden dürfen.

An die Ergebnisse von Nichols anknüpfend hat als erster Smoluchowski<sup>6)</sup> den Versuch gemacht, die Verschiedenheit des Austrittspotentials der einzelnen Flächen eines Metallkristalls mit Hilfe von Ansätzen von Wigner und Bardeen<sup>7)</sup> aus dem Kristallgitter zu berechnen. Zu diesem Zwecke zerlegt er in üblicher Weise die Austrittsarbeit in den von der Oberflächenbeschaffenheit unabhängigen inneren und den an der Oberfläche zu leistenden äußeren Anteil. Zur Ermittlung des äußeren Anteils führt er die beiden folgenden Maßnahmen durch: 1. Er verteilt die effektive positive Ladung jedes Atomrumpfes innerhalb des ganzen geometrischen Volumenbereiches, das einem einzelnen Atom im Gitterverband zukommt. Die negative Ladung der freien Elektronen verschmiert er außerdem gleichmäßig über das ganze Gitter. Im Kristallinnern ergibt sich so die effektive Ladung Null. 2. An den Kristalloberflächen glättet er die Front der freien Elektronen, während er die gezackten Räume positiver Ladung un geändert läßt.

Auf diese Weise erhält Smoluchowski Dipolbeladungen, die an einzelnen Flächen, wie z. B. an der Rhombendodekaederfläche 011 des einfachen kubischen Gitters, nach außen positiv sind, während sie an anderen Flächen, wie z. B. an der Würfffläche 001 des gleichen Gitters, die negative Ladung nach außen tragen<sup>8)</sup>. Um schließlich zu Zahlenwerten zu gelangen, macht er noch mehrere weitere, nicht sehr überzeugende Annahmen, die aber zu keiner Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, sondern nur zu einer annähernd ähnlichen Reihenfolge der Austrittspotentiale einiger Flächen führen, wie sie von Nichols an Wolfram gefunden worden sind. Durch die vielen Annahmen Smoluchowskis erscheint sein Verfahren, das auf einer verlockenden Idee aufgebaut, aber nur als qualitativ zu bewerten ist, unübersichtlich und unbequem. Bezeichnend ist es auch, daß er zu höchst unwahrscheinlichen Werten für die spezifischen Oberflächenenergien der verschiedenen Flächen des Wolframkristalls gelangt.

In den folgenden Ausführungen geben wir keine theoretische Ableitung, sondern stellen die Ergebnisse der Kristallbauforschung denen der Elektronen-

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. J. H. de Boer, Elektronenemission u. Adsorptionerscheinungen. Leipzig 1937, S. 60ff.

<sup>4)</sup> Vgl. H. Busch u. E. Brüche, Beiträge zur Elektronenoptik. Leipzig 1937.

<sup>5)</sup> R. P. Johnson u. W. Shockley, Physic. Rev. **49**, 436 (1936); E. W. Müller, Z. Physik **106**, 541 (1937); S. T. Martin, Physic. Rev. **56**, 947 (1939); M. H. Nichols, Physic. Rev. **57**, 297 (1940); M. Benjamin u. R. D. Jenkins, Proc. Roy. Soc. London **176**, 262 (1940); **180**, 225 (1942).

<sup>6)</sup> R. Smoluchowski, Physic. Rev. **60**, 661 (1941).

<sup>7)</sup> E. Wigner u. J. Bardeen, Physic. Rev. **48**, 84 (1935).

<sup>8)</sup> Daß sich die Dipolbeladungen der verschiedenen Kristallflächen dem Vorzeichen nach unterscheiden, ist sehr unwahrscheinlich. Infolge der Elektronenaffinität des metallischen Gitters werden die Elektronenhüllen der Oberflächenatome stets nach innen deformiert sein; allerdings an den verschiedenen Flächen verschieden stark.

emissionsforschung gegenüber. So gelangen wir in einfacher Weise zu übersichtlichen, durch das Experiment prüfbar Beziehungen und vermögen das bisher vorliegende experimentelle Material unter einheitlichen Gesichtspunkten darzustellen.

## 2. Energie- und Strukturanalyse der Wolframkristallflächen

Da man mit der modernen Elektronentheorie der Metalle die Struktur der Oberflächen noch nicht behandeln kann, haben wir uns bei dieser Arbeit konsequent auf den Standpunkt gestellt, daß jedes Elektron seinem bestimmten Atomrumpf zuzuordnen ist, und daß das Atom selbst noch als Ganzes zu betrachten ist<sup>9)</sup>. Insbesondere die Wachstumsversuche mit Metall-Einkristallen weisen direkt darauf hin, daß diese Vorstellung zu brauchbaren Resultaten führt. Das Wachsen der metallischen Kristalle mit kubischen und hexagonalen Gittern aus dem Dampf läßt sich nämlich durch den Anbau neutraler Atome und bei weitgehend vereinfachten Ansätzen für die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte geschlossen darstellen<sup>10)</sup>.

So wurden z. B. die auf diesem Wege berechneten Gleichgewichtsformen und die damit im Zusammenhang stehenden Wachstumsformen bei Magnesium<sup>11)</sup>, Aluminium<sup>12)</sup>, Wolfram<sup>13)</sup> und insbesondere bei Cadmium und Zink<sup>14)</sup> durch das Experiment weitgehend bestätigt.

Da die wichtigsten Elektronenemissionsversuche an Wolframkristallen ausgeführt worden sind, wollen wir uns im folgenden in der Hauptsache mit dem Wolframgitter befassen<sup>15)</sup>.

Die an dem kubisch raumzentrierten Gitter des Wolframs in Betracht kommenden Flächen<sup>16)</sup> und ihre für den Vergleich mit den Emissionsergebnissen geeigneten strukturellen Beziehungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Das Schema  $n_1 | n_2 | n_3 | n_4$  soll nach Kossel<sup>17)</sup> bedeuten, daß der betreffende Baustein  $n_1$  erstnächste Nachbarn im Abstand  $r_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}$  ( $a$  = Gitterkonstante, für Wolfram  $a = 3,155 \cdot 10^{-8}$  cm),  $n_2$  zweitnächste im Abstand  $r_2 = a$ ,  $n_3$  drittnächste im Abstand  $r_3 = a\sqrt{2}$  usw. besitzt. In der 2. Kolonne sind mit „in“ die Nachbarn der Bausteine der äußeren Kristallflächennetzebenen bezeichnet, mit „ad“ die Nachbarn, die ein an diese angesetzter Baustein vorfinden würde. In der 3. Kolonne sind die entsprechenden Zahlen für die Bausteine des je wahrschein-

<sup>9)</sup> Neuere, allerdings stark schematisierte quantentheoretische Untersuchungen geben auch einen Hinweis darauf, daß in den Kristalloberflächen die Elektronen stärker gebunden sein müssen. Vgl. z. B. A. W. Maue, Z. Physik **94**, 717 (1935); E. T. Goodwin, Proc. Cambridge philos. Soc. **35**, 205, 221, 232 (1939).

<sup>10)</sup> I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) **11**, 342 (1931); I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. Kristallogr. **78**, 373 (1931); Z. physik. Chem. (B) **26**, 312 (1934).

<sup>11)</sup> M. Straumanis, Z. physik. Chem. (B) **26**, 246 (1934).

<sup>12)</sup> H. Mahl u. I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) **51**, 319 (1942); (B) **52**, 257 (1942).

<sup>13)</sup> R. W. Schmidt, Z. Physik **120**, 69 (1942).

<sup>14)</sup> I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) **38**, 451 (1938); Ber. dtsh. chem. Ges. (A) **17**, 141 (1939); R. Kaischew, L. Keremidschiew u. I. N. Stranski, Z. Metallkde **34**, 201 (1942).

<sup>15)</sup> Vgl. hierüber I. N. Stranski u. R. Suhrmann, Z. Kristallogr. **105**, 481 (1943).

<sup>16)</sup> I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) **11**, 342 (1931); I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. Kristallogr. **78**, 373 (1931).

<sup>17)</sup> W. Kossel, Leipziger Vorträge 1928, S. 18.

Fläche hkl	Nachbaranzahlen für die Ober- flächenbausteine nach dem Schema						Nachbaranzahlen an der je wahr- scheinlichsten Stufe nach dem Schema	Flächen- konzentration C mal $r_0^2$	Atomabstand in der dichtes- ten Ketten- reihe	Spezifische Oberflächenenergie $\sigma_{skl}$ mal $r_0^2/q_1$	Die Fläche erscheint an der Gleichgewichts- form, wenn	Elektronenemissions- konstanten nach M. H. Nichols	
	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$				$\psi$ in Volt	Amp in $\text{cm}^2 \text{ Grad}^2$
011	in ad	6 2	4 2	7 5 10	in ad	5 3 3	6 6 6	12 12 12	$r_1$	$\frac{2+2\alpha+6\beta+14\gamma}{\sqrt{2}}$	$q_1 > 0$	4,65	15
001	in ad	4 4	5 1	8 12 4	in ad	4 4 2	6 6 6	12 12 12	$r_2$	$\frac{2+\alpha+4\beta+10\gamma}{\sqrt{2}}$	$q_2 > 0$ $(r_2 = r_1 \cdot \sqrt{\frac{4}{3}})$	4,53	117
112	in ad	5 3	3 3	7 14 5	in ad	5 3 3	6 6 6	12 12 12	$r_1$	$\frac{4+4\alpha+10\beta+24\gamma}{\sqrt{6}}$	$q_3 > 0$ $(r_3 = r_1 \cdot \sqrt{\frac{8}{3}})$	4,66 4,66	125 125
111	in ad	4 3	3 3	9 12 12	in ad	4 3 3	7 5 5	12 12 12	$r_3$	$\frac{3+3\alpha+6\beta+18\gamma}{\sqrt{3}}$	$q_3 > 0$	4,37 4,35 4,36	36 41 30
012 <sup>2)</sup>	in ad	4 4	2 2	6 12 6	in ad	4 4 2	6 6 6	12 12 12	$r_2$	$\frac{4+3\alpha+10\beta+22\gamma}{\sqrt{5}}$	$q_4 > 0$ $(r_4 = r_1 \cdot \sqrt{\frac{11}{3}})$	—	—
013	in ad	4 4	2 2	6 14 6	in ad	4 3 3	7 5 5	12 12 12	$r_3$	$\frac{6+4\alpha+10\beta+30\gamma}{\sqrt{10}}$	$q_4 > 0$	—	—
233 <sup>3)</sup>	in ad	4 4	3 3	7 13 11	in ad	5 3 3	6 6 6	12 12 12	$r_3$	$\frac{8+8\alpha+18\beta+48\gamma}{\sqrt{22}}$	$q_4 > 0$	—	—
123	in ad	5 3	3 3	6 12 6	in ad	4 3 3	7 6 6	12 12 12	$r_1$	$\frac{6+6\alpha+16\beta+38\gamma}{\sqrt{14}}$	$q_7 > 0$ $(r_7 = r_1 \cdot \sqrt{\frac{19}{3}})$	—	—
116	in ad	4 4	3 3	7 12 5	in ad	4 3 3	7 5 5	12 12 12	$r_3$	$\frac{12+8\alpha+26\beta+60\gamma}{\sqrt{38}}$	$q_7 > 0$	4,35 4,36	56 51
122 <sup>4)</sup>	in ad	4 4	3 3	7 12 5	in ad	4 3 3	7 5 5	12 12 12	$r_3$	$\frac{5+5\alpha+12\beta+31\gamma}{3}$	$q_8 > 0$ $(r_8 = r_1 \cdot \sqrt{\frac{26}{3}})$	—	—
1													

<sup>1)</sup> Die Atome könnten an dieser Fläche energetisch fast ebenso gut in einer Zwischenlage Platz finden, entsprechend etwa den Nachbarn 3 | 0 | 3 . . .

<sup>2)</sup> Das Wachstum an dieser Fläche geht intermittierend über zwei Netzebenen vor sich.

<sup>3)</sup> Die Stufen dieser Flächen sind höchst instabil, die Flächen schwanken dadurch leicht zur Zone [111] über, eventuell unter Vergrößerungsrechnungen.

Stro  
lich  
Flä  
Zah  
mit  
hall  
sam  
viel  
Ann  
ben  
ist,  
lich  
Mit  
gest  
barr  
in I  
 $\sigma_{111}$   
Ver  
Ann  
=  
Nun  
hin  
form  
an  
emic  
über  
einz  
wob  
schr  
Gitt  
z. B  
die  
tren  
(B)

lichsten Randes einer nicht ausgewachsenen Netzebene über der betreffenden Fläche angegeben. Die 4. Kolonne enthält die Netzebenenendichte  $C$ , d. h. die Zahl der Bausteine einer einzelnen Netzebene pro Flächeneinheit, multipliziert mit  $r_2^2$ . In der 5. Kolonne sind die kürzesten Abstände zweier Bausteine innerhalb der betreffenden Flächennetzebene, d. h. die je dichtesten Netzreihen zusammengestellt.

Um die spezifischen Oberflächenenergien zu erhalten, benutzen wir die bereits vielfach bewährte vereinfachende Annahme (die für metallische Gitter nur eine Annäherung darstellt), daß die Abtrennungsarbeit eines Bausteines von einem benachbarten von der Gegenwart anderer Bausteine weitgehend unabhängig ist, und bezeichnen die zur Trennung von einem erstnächsten Nachbarn erforderliche Arbeit mit  $\varphi_1$ , die von einem zweitnächsten entsprechend mit  $\varphi_2$  usw.<sup>18)</sup>. Mit Hilfe dieser Abtrennungsarbeiten lassen sich dann die in Kolonne 6 zusammengestellten spezifischen Oberflächenenergien  $\sigma_{hkl}$  rein schematisch angeben.

Über ihre Reihenfolge sei noch folgendes gesagt. Wenn nur erstnächste Nachbarn wirken, so ist die Reihenfolge der  $\sigma$ -Werte eindeutig durch die Ausdrücke in Kolonne 6, Tab. 1 gegeben:

$$\sigma_{011} : \sigma_{123} : \sigma_{112} : \sigma_{122} : \sigma_{223} : \sigma_{111} : \sigma_{012} : \sigma_{013} : \sigma_{116} : \sigma_{001} \\ = \sqrt{2} : 6/\sqrt{14} : 4/\sqrt{6} : 5/3 : 8/\sqrt{22} : \sqrt{3} : 4/\sqrt{5} : 6/\sqrt{10} : 12/\sqrt{38} : 2.$$

$\sigma_{011}$  hat stets den kleinsten und  $\sigma_{001}$  in diesem Falle den größten Wert.

Wirken noch zweitnächste Nachbarn, so hängt die Reihenfolge noch von dem Verhältnis  $\frac{\varphi_2}{\varphi_1} = \alpha$  ab. Nehmen wir z. B. an, daß  $\sigma_{111} = \sigma_{116}$  sei, so folgt mit großer Annäherung  $\alpha = 0,5$  und daher

$$\sigma_{011} : \sigma_{123} : \sigma_{112} : \sigma_{012} : \sigma_{001} : \sigma_{122} : \sigma_{013} : \sigma_{223} : \sigma_{111} : \sigma_{116} \\ = 3/\sqrt{2} : 9/\sqrt{14} : \sqrt{6} : 11/\sqrt{20} : 5/2 : 8/\sqrt{10} : 12/\sqrt{22} : \sqrt{27/2} : 16/\sqrt{38}.$$

Nunmehr hat  $\sigma_{001}$  nicht, wie im vorangehenden Fall, den größten Wert, aber immerhin noch einen größeren als  $\sigma_{123}$ ,  $\sigma_{112}$  und  $\sigma_{012}$ , obwohl 001 jetzt eine Gleichgewichtsformfläche ist, die drei anderen Flächen jedoch nicht.

Kolonne 7 gibt die Bedingungen an für das Auftreten der jeweiligen Flächen an der Gleichgewichtsform. In Kolonne 8 und 9 sind schließlich die Elektronenemissionskonstanten angegeben, die den Eigenschaften der Kristallflächen gegenübergestellt werden sollen. Hier ist es angebracht, auf die Gesetzmäßigkeiten einzugehen, die die Zugehörigkeit einer Fläche zur Gleichgewichtsform bestimmen, wobei wir uns ebenfalls auf das kubisch-raumzentrierte Gitter des Wolframs beschränken.

Die Gleichgewichtsform ist bei den nicht polaren Kristallen und gegebenem Gittertyp eine Funktion der Reichweite der zwischenatomaren Kräfte. Wirken z. B. nur erstnächste Nachbarn, d. h. kann man  $\varphi_2 = \varphi_3 = \dots = 0$  setzen, so ist die Gleichgewichtsform ein einfaches Rhombendodekaeder. Mit Hilfe der Abtrennungsarbeiten der einzelnen Bausteine läßt sich dies folgendermaßen be-

<sup>18)</sup> I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. Kristallogr. 78, 373 (1931); Z. physik. Chem. (B) 26, 312 (1934).

gründen: Das Rhombendodekaeder besitzt zwei Arten von Ecken (vgl. Abb. 1): durch die einen gehen die Achsen der Zonen [001], durch die anderen die der Zonen [111]. Die Abtrennungsarbeiten der Bausteine in diesen Ecken sind

$$\varphi_{[001]} = 4\varphi_1 + \varphi_2 + 4\varphi_3 + \dots; \quad \varphi_{[111]} = 4\varphi_1 + 3\varphi_2 + 3\varphi_3 + \dots,$$

während die Abtrennungsarbeit eines Bausteines von der Halbkristall-Lage

$$\varphi_{1/2} = 4\varphi_1 + 3\varphi_2 + 6\varphi_3 + \dots$$

ist. Wirken nur erstnächste Nachbarn, so sind also die Bausteine in der Halbkristall-Lage und in den Ecken gleich fest gebunden. Das Rhombendodekaeder

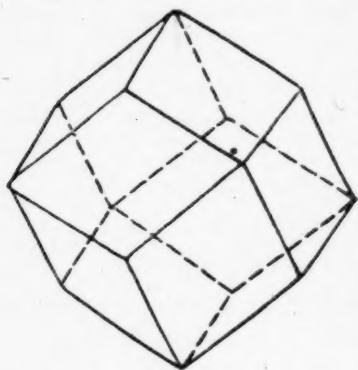


Abb. 1. Rhombendodekaeder

ist demnach die stabile Form, um so mehr als das Gleichgewicht am endlichen Kristall, definiert durch den Druck in der Dampfphase, durch eine mittlere Abtrennungsarbeit  $\bar{\varphi}_a$  gegeben ist, die kleiner ist als  $\bar{\varphi}_{00} = \varphi_{1/2}$  und also auch als  $\varphi_{[001]}$  und  $\varphi_{[111]}$ .

Wirken hingegen auch zweitnächste Nachbarn, so ergibt sich  $\varphi_{[001]}$  nunmehr kleiner als  $\varphi_{1/2}$ . Der betreffende Eckenbaustein ist im Gleichgewicht nicht mehr beständig. An seiner Stelle erscheint die Fläche 001, deren Inhalt an der Gleichgewichtsform noch durch die Bedingung gegeben ist, daß ihre mittlere Abtrennungsarbeit ebenfalls  $\bar{\varphi}_a$  betragen muß.

Ist die Reichweite der zwischenatomaren Kräfte noch größer, sind z. B. auch drittnächste Nachbarn zu berücksichtigen, so wird auch  $\varphi_{[111]} < \varphi_{1/2}$ , und an der Gleichgewichtsform erscheinen noch die Flächen 112 und 111.

Bei den bisherigen Abschätzungen (Cadmium<sup>21</sup>) hat sich ergeben, daß die Sublimationswärme zum größten Teil auf dem Einfluß nur erstnächster Nachbarn beruht. Die zweitnächsten Nachbarn ergeben nur eine Korrektur. Diese Abschätzungen sind aber an einem Kristallgitter mit hexagonal dichtester Kugelpackung gemacht worden, bei dem der Einfluß der drittnächsten Nachbarn aus gitterstrukturellen Gründen nicht zu ermitteln ist, da er zu keinen neuen Gleichgewichtsformflächen führt. Der Einfluß der viertnächsten Nachbarn ergab sich bei diesem Gitter zu Null.

Wie die in Tab. 2 zusammengestellten Verhältnisse zwischen den Abständen der erst-, zweit-, dritt- bzw. viertnächsten Nachbarn bei verschiedenen einfachen Gittertypen erkennen lassen, liegt nirgends das Verhältnis  $r_2/r_1$  so nahe an 1 wie beim raumzentrierten kubischen Gitter. Es ist daher zu erwarten, daß bei keinem Gitter der Einfluß der zweitnächsten Nachbarn so groß sein dürfte wie beim Wolframgitter.

Während die Wirkung der drittnächsten Nachbarn noch zu berücksichtigen ist, kann man die der viertnächsten und weiterer, wie sich auch aus den



Tabelle 2

Gittertyp \ Abstandsverhältnis	$r_2/r_1$	$r_3/r_1$	$r_4/r_1$
kubisch raumzentriert	$\frac{2}{\sqrt{3}} = 1,15$	$\sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63$	$\sqrt{\frac{11}{3}} = 1,91$
kubisch flächenzentriert	$\sqrt{2} = 1,41$	$\sqrt{3} = 1,73$	2
hexagonal dichteste Kugelpackung	$\sqrt{2} = 1,41$	$\sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63$	$\sqrt{3} = 1,73$
kubisch einfach	$\sqrt{2} = 1,41$	$\sqrt{3} = 1,73$	2
Diamantgitter	$\sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63$	$\sqrt{\frac{11}{3}} = 1,91$	$\sqrt{\frac{16}{3}} = 2,31$

späteren Ausführungen ergeben wird, auch bei diesem Gitter ganz außer acht lassen<sup>19)</sup>.

Von den in Tab. 2 aufgeführten Gittertypen sind nur die drei ersten metallisch; der besseren Übersicht wegen wurden jedoch noch das einfach kubische und das Diamantgitter hinzugefügt. Das Diamantgitter wirkt in Übereinstimmung mit seinem ausgeprägten Valenzcharakter als Antipode zum Wolframgitter.

Um die Emissions-Versuchsergebnisse an Einkristallen richtig beurteilen zu können, muß man sich über den Einfluß der Herstellungsart auf die Kristallform und evtl. Flächenstruktur klar sein und wissen, in welcher Weise der betreffende Autor die von ihm untersuchten Kristalle behandelt hat. Einige besonders wichtige Hinweise, die nicht polare Kristalle betreffen, sollen im folgenden gegeben werden.

Beim Wachsen konvexer Kristalle aus der Dampfphase erhält man Wachstumsformen, an denen fast ausschließlich die an der betreffenden Gleichgewichtsform vorherrschenden Flächen erscheinen. Bei Temperaturen, die ziemlich weit unterhalb des Schmelzpunktes liegen, sind dies allein die Flächen, die auf die Einwirkung erstnächster Nachbarn zurückzuführen sind. In der Nähe des Schmelzpunktes werden hingegen oft auch gerundete Formen beobachtet, entsprechend den Kristallformen, die nach dem Nackenschen Verfahren beim Wachstum von Kristallen aus der Schmelze erzielt werden<sup>20)</sup>. Beim Verdampfen konvexer Kri-

<sup>19)</sup> Auf folgende Zusammenhänge sei hier noch besonders hingewiesen: Bei den metallischen Kristallen mit hexagonal dichtester Kugelpackung ist  $\varphi_3$  gerade noch nachweisbar, während  $\varphi_4$  sich zu Null ergibt ( $\varphi_3$  läßt sich, wie oben erwähnt, in diesem Fall prinzipiell nicht ermitteln). Beim Wolfram, das kubisch raumzentriert kristallisiert, ist  $\varphi_3$  ebenfalls noch nachweisbar und  $\varphi_4 = 0$ . In beiden Fällen ist das Verschwinden des Einflusses der Nachbarn festzustellen, wenn das Verhältnis der Abstände zwischen 1,63 und 1,73 liegt. Ein Einfluß weiter entfernter Nachbarn ist bei Metallen auch deshalb nicht zu erwarten, weil die Dielektrizitätskonstante praktisch unendlich groß ist.

<sup>20)</sup> R. Nacken, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 1915 II, 133; I. N. Stranski, Z. Physik 119, 22 (1942); Naturwiss. 30, 425 (1942).

stalle und gelegentlich beim Lösen erscheinen ebenfalls oft fast ideal gerundete Gebiete, deren Zustandekommen jedoch eine ganz andere Ursache hat. Im letzten Falle verschwinden gerade die Gleichgewichtsformflächen, und an ihrer Stelle erscheinen mehr oder weniger gekrümmte Grate bzw. Ecken. Beim Ätzen und beim Verdampfen treten gelegentlich auch Ätzfiguren auf, die dann z. T. als konkave Formen zu behandeln sind. Konkave Kristalle verhalten sich aber beim Wachstum und Auflösen im allgemeinen genau entgegengesetzt wie konvexe.

Wegen der vielfachen Verwendung gerundeter Kristallformen bei den bisherigen Emissionsuntersuchungen sei noch erwähnt, daß beim Verdampfen oder beim Erhitzen bis nahe an den Schmelzpunkt zumeist gerundete Formen entstehen, und zwar entweder als Wachstums- oder als Lösungsformen. Glüht man nämlich den gerundeten Kristall bei einer Temperatur, bei der die Verdampfung noch vernachlässigbar, die Volmersche Beweglichkeit der Atome in der Adsorptionsschicht aber bereits bemerkbar ist, so werden sich gerade die Gleichgewichtsformflächen als ebene Schnitte an der gerundeten Form zurückbilden. Denn die  $\bar{\varphi}$ -Werte sind gerade an den Stellen der Gleichgewichtsformflächen geringer als an den nicht zur Gleichgewichtsform gehörenden Stellen der runden Form.

Wichtige Elektronenemissionsuntersuchungen wurden an mit Gleichstrom geglühten Wolframdrähten ausgeführt. Hierbei erscheint der von Skaupy<sup>21)</sup> und Johnson<sup>22)</sup> entdeckte „Gleichstromeffekt“, nach dem mit Gleichstrom geglühte Wolframdrähte an gewissen Oberflächenstellen eine typische Zähnung zeigen. Johnson konnte nachweisen, daß der Effekt als Folge einer Wanderung von Metallionen an der Drahtoberfläche im elektrischen Feld zustande kommt. Eingehender wurde diese Erscheinung in letzter Zeit von R. W. Schmidt<sup>23)</sup> untersucht, dem wir auch sehr schöne Bilder zu diesem Vorgang verdanken. Es ergibt sich hiernach, daß es unzuweckmäßig ist, bei Elektronenemissionsuntersuchungen, bei denen auf die Kristallorientierung geachtet wird, Gleichstrom zur Heizung des Drahtes zu verwenden.

Für die Deutung der Zähnung gibt die Untersuchung der Stabilität der Stufen, wie sie in Kolonne 3 der Tab. 1 angeführt werden, einen Anhalt. Gerade die Flächen 012 und 122 (und ebenso eine große Zahl anderer, in der Tabelle nicht angeführter Flächen) ergeben keine stabilen Stufen. Die Stufen dieser Flächen bilden sich in Stufen mit dichtesten Netzreihen um, wodurch auch die zugehörige Fläche in die Zone [111] umkippt, evtl. unter Vergrößerungserscheinungen. Die beobachtete Zähnung stellt anscheinend eine solche Vergrößerung dar.

### 3. Die Elektronenemission von Wolfram-Einkristallen

Die Emission von reinen Wolfram-Einkristallen ist bisher nur glüh-<sup>24)</sup> und feldelektrisch<sup>25)</sup> untersucht worden. Die Emissionskonstanten  $\bar{\varphi}$  und  $A$  wurden

<sup>21)</sup> F. Skaupy, Z. techn. Physik 5, 563 (1924).

<sup>22)</sup> R. P. Johnson, Physic. Rev. 53, 766 (1938); 54, 459 (1938).

<sup>23)</sup> R. W. Schmidt, Z. Physik 120, 69 (1942).

<sup>24)</sup> R. P. Johnson u. W. Shockley, Physic. Rev. 49, 436 (1936); S. T. Martin, Physic. Rev. 56, 947 (1939); M. H. Nichols, Physic. Rev. 57, 297 (1940).

<sup>25)</sup> E. W. Müller, Z. Physik 106, 541 (1937); 108, 668 (1938); Naturwiss. 27, 820 (1939); Z. Physik 120, 270 (1943); M. Benjamin u. R. O. Jenkins, Proc. Roy. Soc. London 176, 262 (1940); 180, 225 (1942).



in der bereits erwähnten Arbeit von Nichols auf glühelektrischem Wege ermittelt (Tab. 1, Kolonne 8 und 9).

Leider hat Nichols den Einkristall-Glühdraht mit Gleichstrom geheizt. Wie bereits erwähnt, sind hiermit Änderungen in der Oberflächenbeschaffenheit verbunden, die eine gewisse Unsicherheit in die Beurteilung der Struktur der Kristallflächen und damit der Zuordnung der gemessenen Werte zu bestimmten Flächen bringen. Auf Grund eines Vergleiches der Emissionskonstanten mit den Werten der übrigen Kolonnen der Tab. 1 scheint sich diese Unsicherheit hauptsächlich nur in der Mengenkonzstante  $A$  auszuwirken.

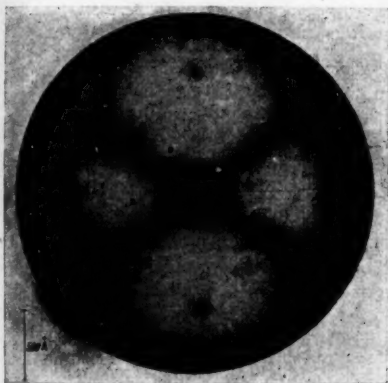


Abb. 2. Richtungsverteilung der Feldemission einer Wolfram-Einkristallhalbkugel nach E. W. Müller. Die dunklen Kreise entsprechen den Flächen 011 (größte), 112 (mittlere), 001 (kleinste)

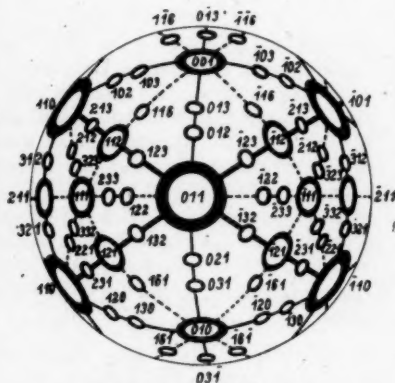


Abb. 3. Die Zonenverbände [111] (dick ausgezogen), [001] (dünn ausgezogen) und [112] (gestrichelt) auf einer Kristallkugel mit kubisch raumzentriertem Gitter

Außer den Nicholsschen  $\psi$ - und  $A$ -Werten liegen noch die Feldemissionsbilder von Müller vor. In Abb. 2 ist eine der typischen Aufnahmen wiedergegeben, aus der die Emissionsverteilung deutlich hervorgeht. Zu ihrem besseren Verständnis sind in Abb. 3 die wichtigsten in Betracht kommenden Flächen in ihrem Zonenverband abgebildet.

Damit eine Fläche im Elektronenemissionsbild als dunkler Fleck hervortritt, muß sie offenbar den folgenden beiden Bedingungen genügen: 1. muß sie eine Gleichgewichtsformfläche darstellen, damit sie mit endlicher Ausdehnung am Kristall und damit auf der Aufnahme erscheint; 2. muß die ihr zugeordnete Austrittsarbeit genügend groß sein.

In Übereinstimmung mit den Nicholsschen Ergebnissen in Tab. 1 emittiert am geringsten die 011-Fläche, dann folgt die 112- und schließlich die 001-Fläche. Die Zonen [111] heben sich ebenfalls dunkel ab. Alle Flächen dieses Zonenverbandes sind also anscheinend mit einer großen Austrittsarbeit behaftet, obgleich sie nicht als Flecke in Erscheinung treten. Die 111-Fläche ist infolge ihrer kleinen Austrittsarbeit überhaupt nicht sichtbar, obwohl sie auf Grund des Erscheinens der 112-Fläche ebenfalls zur Gleichgewichtsform gehören muß.

Die vorliegenden experimentellen Unterlagen reichen noch nicht aus, um eindeutig angeben zu können, welche von den Eigenschaften der Kristalloberfläche sich in eine Beziehung zu den Emissionskonstanten bringen läßt. Es bestehen drei Möglichkeiten: a) Die Abtrennarbeit der am lockersten gebundenen Bausteine der betreffenden Oberfläche; b) die je kürzeste Entfernung zweier Bausteine in der betreffenden Flächennetzebene; c) die spezifische Oberflächenenergie. Weitere Möglichkeiten sind nicht zu erkennen. So z. B. läßt sich eine Verknüpfung mit der Flächenkonzentration  $C$  und daher mit der molekularen Oberflächenenergie ( $\sigma/C$ ) nicht angeben.

a) Austrittspotential  $\psi$  und Abtrennarbeit  $\varphi$  der am lockersten gebundenen Bausteine

Vergleicht man die  $\psi$ -Werte mit der Abtrennarbeit der am lockersten gebundenen Bausteine, d. h. mit den in Kolonne 2 der Tab. 1 angegebenen Anzahlen  $n$  der Nachbarn eines Oberflächenbausteines, so ergibt sich eine deutliche Parallelität zwischen den  $\psi$ - und  $\varphi$ -Werten: Großen  $\psi$ -Werten entsprechen auch große Anzahlen  $n$  erst- bzw. zweitnächster Nachbarn und damit große Abtrennarbeiten  $\varphi$  der Oberflächenbausteine. Wenn wir zunächst von der Fläche 011 absehen, so könnte man dem Vergleich entnehmen, daß die  $n_2$ -Werte keinen oder fast keinen Einfluß auf die Elektronenaustrittsarbeit ausüben, denn  $\psi_{111}$  und  $\psi_{114}$  sind gleich groß, und die  $\varphi$ -Werte dieser beiden Flächen unterscheiden sich nur durch die Anteile, die auf die drittnächsten und weiter entfernten Nachbarn zurückzuführen sind.

Auf Grund eines Vergleiches der Werte  $\psi$  und  $\varphi$  für die Flächen 112 und 116 kann man schließen, daß einer Abnahme  $\Delta n_1$  von  $n_1$  um 1 Einheit eine Abnahme  $\Delta\psi = 0,30$  Volt entspricht. Ferner kann man einen eben solchen Vergleich der Flächen 001 und 111 bzw. 116 entnehmen, daß auf einer Abnahme  $\Delta n_2$  von  $n_2$  um 2 Einheiten eine Abnahme  $\Delta\psi$  des Austrittspotentials um 0,17 Volt kommt, also auf  $\Delta n_2 = 1$   $\Delta\psi = 0,085$  Volt. Der Einfluß eines erstnächsten Nachbarn auf das Austrittspotential ergibt sich also als 3,5mal so groß wie der eines zweitnächsten. Man darf dieses Verhältnis aber nicht ohne weiteres dem der Abtrennarbeiten  $\varphi_1/\varphi_2$  gleichsetzen.

Auf Grund dieses rohen Ergebnisses läßt sich nun abschätzen, wie groß das Austrittspotential der 011-Fläche sein müßte. Gehen wir z. B. von den Werten der Fläche 112 aus, so ist

$$\Delta n_1 = 1 \quad \text{und} \quad \Delta n_2 = 1,$$

also wäre in Volt

$$\psi_{011} = \psi_{112} + 0,30 + 0,085 = 5,04.$$

Dieser Wert ist beträchtlich höher (wahrscheinlich dürfte er noch höher liegen) als der gemessene von  $\psi_{011} = 4,65$  Volt. Der Grund hierfür liegt offensichtlich darin, daß die 011-Fläche bei den Versuchen von Nichols gar nicht emittiert hat, und zwar gerade wegen des hohen eigenen  $\psi$ -Wertes; sondern daß die Emission von Rändern unvollendeter Netzebenen innerhalb dieser Fläche herrührt. Daß zahlreiche solche Stufen vorhanden sein müssen, folgt bereits daraus, daß die Drahtachse nicht genau mit der Achse der Zone [011] zusammenfällt, sondern

einen merklichen Winkel mit ihr bildet. Die Flächen, die hierbei auftreten können, gehören durchweg zur Zone [111] und würden dieselben Anzahlen an erst- und zweitnächsten Nachbarn und damit die gleiche Austrittsarbeit haben, wie z. B. die Flächen 123 und 112, deren Austrittspotential zu 4,66 Volt gemessen wurde. Für diese Deutung spricht auch die verhältnismäßig kleine Mengenkonstante der 011-Fläche, auf die bereits Nichols aufmerksam macht, der ebenfalls annimmt, daß die 011-Fläche selbst nicht emittiert.

Vom Standpunkt dieser Abschätzungsmethode sind auch die Angaben der Kolonne 3 in Tab. 1 von Bedeutung, aus denen man die  $\varphi$ -Werte für die je wahrscheinlichsten Berandungen der unvollständigen Netzebenen entnehmen kann. Aus ihnen ergibt sich folgendes: Unterschiede zwischen den Werten der Kolonnen 2 und 3 bestehen nur bei den Flächen 011 und 001, wenn man sich auf erst- und zweitnächste Nachbarn beschränkt. Bei allen übrigen Flächen, bei denen die  $n_1$ - und  $n_2$ -Werte in Kolonne 2 und 3 übereinstimmen, würde also das Auftreten von Stufen keine Änderung des Austrittspotentials mit sich bringen. Bei der 011-Fläche ist der Unterschied der Werte in Kolonne 2 und 3 am größten. Er beträgt  $\Delta n_1 = 1$  sowie  $\Delta n_2 = 1$  entsprechend einer Potentialdifferenz  $\Delta\psi = 0,38$  Volt, die offenbar ausreicht, um die Emission der Fläche gegenüber derjenigen der an Umfang geringeren Stufen zu unterdrücken. Die  $n_1$ - und  $n_2$ -Werte der Stufen dieser Fläche stimmen auch mit denen der Flächen 123 und 112 vollkommen überein.

Bei der 001-Fläche ist ebenfalls noch eine Differenz zwischen den  $n$ -Werten für Stufe und Fläche vorhanden. Sie beträgt aber nur  $\Delta n_2 = 1$  und würde einer Potentialdifferenz von etwa 0,08 Volt entsprechen. Anscheinend ist diese Potentialdifferenz bereits zu gering, um die Emission der Fläche gegenüber derjenigen der an Umfang geringeren Stufen nennenswert zu unterdrücken, so daß die Emission auch von der Fläche selbst geliefert wird (große Mengenkonstante).

Man könnte sogar noch einen Schritt weitergehen und auch die obere Grenze des Einflusses der drittnächsten Nachbarn auf das Austrittspotential abschätzen, und zwar auf Grund folgender Überlegung. Die Fläche 112, die als solche emittiert (große Mengenkonstante), hat einen  $\psi$ -Wert von 4,66 Volt, die Fläche 011, bei der nur die Stufen emittieren (kleine Mengenkonstante), einen solchen von 4,65 Volt. Die Differenz  $\Delta\psi = 0,01$  Volt könnten wir dem Unterschied  $\Delta n_3 = 1$  der 112-Fläche und 011-Stufe zuschreiben. Dieser Einfluß der drittnächsten Nachbarn liegt aber innerhalb der Meßfehlergrenze von  $\psi$  (0,5%). Beim Vergleich der Flächen 111 und 116 ergibt sich auch dieser Einfluß innerhalb derselben Fehlergrenze zu Null.

#### b) Austrittspotential $\psi$ und Atom-Kettendichte

Vergleicht man die Kolonnen 5 und 8 der Tab. 1 miteinander, so erkennt man deutlich, daß gleichen  $\psi$ -Werten auch gleiche Werte des kürzesten Atomabstandes  $r$  innerhalb der Flächennetzebenen entsprechen. Dies würde bedeuten, daß alle Flächen einer Zone stets dasselbe Austrittspotential aufweisen, wenn nicht durch eine der Flächen eine andere Zone verläuft, die ein noch größeres Austrittspotential besitzt, und damit auch das Austrittspotential der betreffenden Fläche bedingt. So stimmen z. B. die  $\psi$ - und  $r$ -Werte der Flächen 111 und 116, sowie die der Flächen 011 und 112 überein. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß der

von Nichols gemessene  $\psi$ -Wert der Fläche 011 tatsächlich dieser Fläche zukommt, was nach den Überlegungen des vorigen Abschnittes unwahrscheinlich ist. Für das Austrittspotential wären also Zonenverbände mit gemeinsamen Atomketten maßgebend, wie sie in ähnlichem Zusammenhang besonders von Kossel<sup>26)</sup> hervorgehoben wurden. Sollte dies zutreffen, so könnte der Elektronenaustritt mit einer besonders einfachen Interferenzbedingung in Zusammenhang stehen<sup>27)</sup>.

### c) Austrittspotential $\psi$ und spezifische Oberflächenenergie

Wie bereits oben erwähnt wurde, sollte man auch einen Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit und der spezifischen Oberflächenenergie verschiedener Kristallflächen erwarten. Dies braucht keine direkte Beziehung zu sein, denn es ist durchaus möglich, daß die direkte Abhängigkeit zwischen  $\psi$  und einer Größe besteht, die von der Änderung der spezifischen Oberflächenenergie abhängig ist und z. B. als Folge gewisser Atom- oder Gitterdeformationen an den Kristallflächen erscheint.

Im Gegensatz zur Parallelität zwischen den  $\psi$ - und  $\varphi$ -Werten ist eine ins Auge fallende Parallelität zwischen  $\psi$  und  $\sigma$  aus Tab. 1 nicht zu entnehmen, und zwar deshalb, weil die  $\sigma$ -Werte noch Funktionen der Verhältnisse  $\varphi_2/\varphi_1 \equiv \alpha$ ,  $\varphi_3/\varphi_1 \equiv \beta$ ,  $\varphi_4/\varphi_1 \equiv \gamma$  usw. sind. Diese Verhältnisse kann man jedoch in folgender Weise abschätzen. Aus den Müllerschen Aufnahmen ist zunächst zu entnehmen, daß die 112-Fläche, die als Fleck erscheint, noch zur Gleichgewichtsform des Wolfram-Kristalls gehört, daß also nach Kolonne 7, Tab. 1 die Wirkung drittnächster Nachbarn noch zu berücksichtigen ist. Andererseits treten Flächen, deren Vorhandensein mit der Wirkung vierter und höherer Nachbarn zusammenhängt, überhaupt nicht auf, so daß  $\varphi_4 = \varphi_5 = \dots = 0$  zu setzen ist.

Um einen Überblick über den Zusammenhang zwischen  $\psi$  und  $\sigma$  zu erhalten, wollen wir zunächst nur  $\alpha \neq 0$ , und zwar  $= 0,5$  annehmen. Das letztere ist dadurch gerechtfertigt, daß  $\psi_{111} = \psi_{11\bar{2}}$  gefunden wurde und die spezifischen Oberflächenenergien der Flächen mit gleichen Austrittsarbeiten denselben Wert besitzen sollten. Wie wir oben gesehen haben, ist in diesem Falle die Reihenfolge der spezifischen Oberflächenenergien

$$\sigma_{112} : \sigma_{001} : \sigma_{111} : \sigma_{11\bar{2}} = 2,45 : 2,50 : 2,60 : 2,60.$$

Vergleichen wir hiermit die Reihenfolge der  $\psi$ -Werte in Tab. 1, so erkennen wir, daß sie mit der obigen übereinstimmt, d. h. daß die Austrittsarbeit um so größer ist, je kleinere Werte die spezifische Oberflächenenergie besitzt.

Wie eng die Grenzen sind, innerhalb deren  $\alpha$  und  $\beta$  variieren dürfen, ersieht man aus folgender Betrachtung: Auf Grund der Bedingung

$$\sigma_{111} = \sigma_{11\bar{2}} \quad (\psi_{111} = \psi_{11\bar{2}})$$

kann  $\alpha$  unter Benutzung der Ausdrücke für  $\sigma$  in Kolonne 6 von Tab. 1 als Funktion von  $\beta$  dargestellt werden:

$$\alpha = 1,735\beta + 0,494. \quad (1)$$

<sup>26)</sup> W. Kossel, Ann. Physik **33**, 651 (1938).

<sup>27)</sup> Vgl. auch E. W. Müller, Naturwiss. **27**, 820 (1939).

Für  $\beta = 0$  ist demnach  $\alpha \approx 0,5$ . Dies ist zugleich der kleinste Wert, den  $\alpha$  annehmen darf, denn negative Werte für  $\beta$  haben bei nichtpolaren Bindungen keinen Sinn. Aus der Bedingung

$$\sigma_{001} > \sigma_{112} \quad (\psi_{001} < \psi_{112})$$

folgt

$$\alpha < 0,58 + 0,13 \beta.$$

In Verbindung mit Gl. (1) ergibt sich somit  $\beta < 0,05$ . Wir erhalten so für  $\alpha$  und  $\beta$  die Grenzen

$$0,5 \leq \alpha < 0,58; \quad 0 < \beta < 0,05.$$

Tatsächlich sind die Grenzen noch enger zu ziehen; denn  $\alpha$  muß merkbar kleiner sein als 0,58, da  $\sigma_{001}$  merklich größer als  $\sigma_{112}$  sein sollte ( $\psi_{001}$  merklich kleiner als  $\psi_{112}$ )<sup>28)</sup>.

Mit  $\alpha$  und  $\beta$  sind auch die Absolutwerte der Oberflächenenergien berechenbar. Bei Wolfram ist nämlich

$$\varphi_{1/2} = 4\varphi_1 + 3\varphi_2 + 6\varphi_3 = \varphi_1(4 + 3\alpha + 6\beta).$$

Andererseits ist<sup>29)</sup>

$$N\varphi_{1/2} = \lambda_T + \frac{1}{2}RT,$$

wobei  $\lambda_T$  die Sublimationswärme und  $N$  die Loschmidtsche Zahl bedeutet. Für  $\lambda_T$  können wir einsetzen<sup>30)</sup>:

$$\lambda_T = (202,90 - 6,8 \cdot 10^{-4}T - 4,33 \cdot 10^{-7} \cdot T^2) \text{ kcal.}$$

Für eine mittlere Temperatur von  $T = 1680^\circ \text{ abs.}$  der Nicholsschen Versuche ergibt sich somit

$$\lambda_{1680} = 200,54 \text{ kcal.}$$

Setzt man  $N = 6,03 \cdot 10^{23}$ ,  $\alpha = 0,5$  und  $\beta = 0,01$ , so ergibt sich

$$\varphi_1 = 5,97 \cdot 10^{-23} \text{ kcal} = 2,50 \cdot 10^{-12} \text{ erg} = 1,58 \text{ e Volt}$$

mit einem Fehler von etwa 5%.

Mit Hilfe dieses Wertes kann man die spezifischen Oberflächenenergien der einzelnen Kristallflächen selbst berechnen. Man erhält so die in Tab. 3 zusammengestellten Werte, deren Unsicherheit unter den gemachten Voraussetzungen im Durchschnitt 5% beträgt. Die angeführten  $\sigma$ -Werte beziehen sich auf den absoluten Nullpunkt.

<sup>28)</sup> Stellt man die Abtrennungsarbeit eines Gitteratoms von einem einzelnen benachbarten Atom als eine Potentialfunktion des gegenseitigen Abstandes dar, so ergibt sich auf Grund der Werte für  $\alpha = 0,5$  und für  $r_2/r_1 = 1,154$  die Abtrennungsarbeit als umgekehrt proportional der 4,84ten Potenz des Abstandes. In dieser Funktion sind Anziehung und Abstoßung gleichzeitig enthalten. Da die Abstoßung praktisch nur von den erstnächsten Nachbarn herrührt, würde sich also für die Anziehung eine höhere Potenz als die 5. ergeben, in Übereinstimmung mit der Londonschen Theorie der van der Waalschen Kräfte. Dies dürfte jedoch nur für die unabgeschirmten Nachbaratome in den Oberflächennetzebenen des metallischen Gitters gelten.

<sup>29)</sup> Vgl. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung. Dresden u. Leipzig 1939, S. 36; I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) **38**, 460 (1938).

<sup>30)</sup> K. K. Kelley, U.S. Department of the interior Bureau of Mines, Bull. 1935, 383; vgl. auch Landolt-Börnstein, 3. Erg.-Bd. 3. Teil, Berlin 1936, S. 2711.

Tabelle 3

Fläche $hkl$	Spezifische Oberflächen- energie $\sigma_{hkl}$ in $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$	Abtrennarbeiten der Oberflächen- bausteine in $\text{erg} \cdot 10^{11}$	Abtrennarbeiten der Oberflächen- bausteine aus der Stufe in $\text{erg} \cdot 10^{11}$	Austrittsarbeiten der Elektronen (nach Nichols) in $\text{erg} \cdot 10^{11}$
011	5510	2,037	1,654	0,740
001	6430	1,671	1,536	0,721
112	6340	1,658	1,656	0,742
111	6690	1,412	1,408	0,693
012	6360	1,535	1,536	—
013	6530	1,535	1,536	—
233	6610	1,408	1,408	—
123	6240	1,655	1,656	—
116	6690	1,408	1,408	0,693
122	6460	1,408	1,408	—

Aus den Werten der Tab. 3, die unter der Annahme eines entscheidenden Einflusses der spezifischen Oberflächenenergie berechnet ist, ergibt sich eine Diskrepanz zwischen der Reihenfolge der Abtrennarbeiten der Atome aus den Flächen selbst und der Reihenfolge der Elektronen-Austrittspotentiale, was weiter nicht verwunderlich ist. Merkwürdigerweise stimmt aber die Reihenfolge der Abtrennarbeiten der Atome aus den Flächenstufen mit der der Elektronenaustrittsarbeiten überein, worauf hier noch besonders hingewiesen sei. Auch hier kann die Entscheidung nur durch Messungen der Elektronenaustrittsarbeit an Kristallen auf breiterer Grundlage, als es bisher geschah, getroffen werden.

Die Abtrennarbeit der Atome aus den Stufen ergibt sich im Mittel 2,1mal so groß wie die Austrittsarbeit der Elektronen. Vergleicht man beide Arten von Abtrennarbeiten, so ist selbstverständlich von größerer theoretischer Bedeutung nur das Verhältnis zwischen der Abtrennarbeit eines Atoms in der Halbkristall-Lage und der eines Elektrons aus den Oberflächengebieten mit geringer Austrittsarbeit. Dies ist mit großer Annäherung das Verhältnis der Abtrennarbeit und der Austrittsarbeit der Flächen 111 oder 116, das auffallenderweise fast genau gleich 2 ist<sup>31)</sup>.

<sup>31)</sup> Gewöhnlich wird der Kreisprozeß, der die Austrittsarbeit der Elektronen ( $\varphi_-$ ) und positiven Ionen ( $\varphi_+$ ), sowie die Abtrennarbeit der Atome ( $\varphi$ ) und die Ionisierungsarbeit ( $I$ ) miteinander verbindet, in der Beziehung

$$\varphi + I = \varphi_- + \varphi_+$$

angegeben (vgl. z. B. Müller-Pouillet, Lehrbuch d. Physik IV. 4., S. 166). Hierin ist vorausgesetzt, daß die Trennung von Elektron und positivem Ion innerhalb des Metallgitters keine weitere Arbeit erfordert. Bei der Berechnung kommt die linke Seite in den bisher behandelten Fällen (W und Mo) größer heraus als die rechte. Wird die Differenz nur auf die Vernachlässigung der Ionisierungsarbeit  $I_0$  im Gitter zurückgeführt, so ergibt sich, wenn z. B. für Wolfram die Werte (in e Volt)  $\varphi = 8,31$ ,  $I = 7,1$ ,  $\varphi_- = 4,53$ ,  $\varphi_+ = 6,55$  benutzt werden,  $I_0 \approx 4,3$ , also etwa die Hälfte der Ionisierungsarbeit im Gaszustand. Dieser Wert ist offenbar viel zu hoch. Die Erklärung der Unstimmigkeit ist darin zu suchen, daß die Abtrennung von Atom, Elektron und Ion an verschiedenen Stellen im Gitter erfolgt. Die Einführung der Größe  $I_0$  hat aber nur dann einen Sinn, wenn alle drei Abtrennungsvorgänge an derselben Stelle erfolgen.



Eine bemerkenswerte Schlußfolgerung, die sich aus den obigen Überlegungen ziehen läßt, sei hier noch angeführt. Wie wir gesehen haben, ist eine große Elektronenaustrittsarbeit mit einer kleinen spezifischen Oberflächenenergie verbunden. Kondensiert man nun auf einer Kristallfläche arteigene Atome, und zwar bei so tiefen Temperaturen, daß ihre Verweilzeit an der Auftreffstelle möglichst groß ist, so ändern die Kristallflächen mit großer spezifischer Oberflächenenergie  $\sigma$  ihr Relief und damit ihren  $\sigma$ -Wert praktisch nicht, hingegen werden Flächen mit geringer spezifischer Oberflächenenergie durch den Adsorptionsvorgang besonders (atomar) rau, und ihr  $\sigma$ -Wert kann beträchtlich zunehmen, sogar größer werden als der entsprechende Wert der Flächen größter spezifischer Oberflächenenergie. Dies wird in Abb. 4 an Hand eines zweidimensionalen Kristallmodells

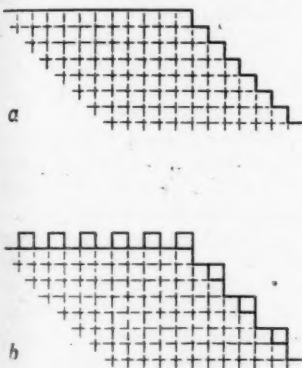


Abb. 4. Änderung der spezifischen Randenergien  $x_{\text{st}}$  an einem zweidimensionalen quadratischen Kristallmodell bei Adsorption gleichartiger, schematisiert angeordneter Atome im eingefrorenen Zustand. Bei Berücksichtigung nur erstnächster Gitternachbarn sind die  $x$ -Werte im Falle a:  $x_{01} = q_1/2 r_1$ ,

$x_{11} = q_1/r_1 \sqrt{2}$ , im Falle b:  $x'_{01} = q_1/r_1$ ,  $x'_{11} = q_1/r_1 \sqrt{2}$ . Im Falle b bleibt also  $x_{11}$  ungeändert, während  $x_{01} (< x_{11})$  auf das Doppelte zunimmt und somit  $\sqrt{2}$  mal so groß wird als  $x'_{11} = x'_{01}$ .

veranschaulicht. In dieser Abbildung treten an Stelle der  $\sigma$ -Werte die spezifischen Randenergien  $x$ .

Hiernach ist zu erwarten, daß die Austrittsarbeit an Flächen mit normal größtem  $\varphi$  durch Kondensation gleichartiger Atome bei tiefer Temperatur eine besonders starke Abnahme aufweist. In diesem Sinne könnten Versuche von Müller<sup>32)</sup> gedeutet werden, der auf einem Wolframkristall Wolframdampf kondensieren ließ und eine besonders starke Zunahme der Emission an der sonst am wenigsten emittierenden 011-Fläche beobachtete.

Die obige Folgerung gibt eine einfache Erklärung für die an reinen Alkali-metallkathoden stets beobachtbaren Empfindlichkeitsveränderungen, denn die Temperaturen, bei denen diese Elektroden verwendet werden, liegen gewöhnlich nahe am jeweiligen Schmelzpunkt, und die Dampfdrucke sind relativ klein.

#### 4. Schlußbetrachtungen

Wie bereits erwähnt wurde, reicht das vorliegende experimentelle Material nicht aus um eine Entscheidung treffen zu können, welche der drei in den Abschnitten a), b) und c) des vorangehenden Kapitels besprochenen Möglichkeiten den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Zu diesem Zwecke sollten zunächst die Nicholsschen Versuche wiederholt werden, und zwar unter Benutzung von Wechselstrom zur Heizung des emittierenden Wolframdrahtes, dessen Achse

<sup>32)</sup> E. W. Müller, Z. Physik 108, 675 (1938).

mit der Achse der Zone [011] möglichst genau zusammenfallen müßte. Ferner müßten die Emissionskonstanten einer größeren Zahl von Flächen insbesondere der Zonen [001] und [111] bestimmt werden.

Immerhin läßt sich auch jetzt schon übersehen, daß die unter b) behandelte Möglichkeit am wenigsten wahrscheinlich ist, denn, wie oben auseinandergesetzt wurde, ist die in der 011-Richtung von Nichols gemessene Emission kaum dieser Fläche selbst zuzuschreiben.

Der unter a) behandelte Zusammenhang zwischen der Elektronenemission und der Abtrennarbeit  $\varphi$  müßte auf Grund der gegenwärtigen Anschauungen ebenfalls ausscheiden, da danach die Beeinflussung der Elektronenemission durch elektrische Doppelschichten als Wirkung von ganzen Dipolnetzebenen betrachtet und die Wirkung einzelner Dipole und Dipolketten als vernachlässigbar angesehen wird. Es dürfte also nur eine Beziehung zwischen den Emissionskonstanten und der Abtrennarbeit einzelner Atome aus Lagen, charakteristisch für ganze Flächengebiete, bestehen. Bei der Möglichkeit a) werden aber die Abtrennarbeiten sowohl von Flächen als auch von Ecken und Kanten in Beziehung zu den Emissionskonstanten gebracht. Entweder gelten also die gegenwärtig herrschenden Ansichten über die Elektronenemission und deren Beeinflussung durch Dipolschichten, und die Möglichkeit a) ist indiskutabel, oder aber die gegenwärtigen Ansichten müssen gründlich zugunsten der Möglichkeit a) revidiert werden. Dieses Dilemma läßt sich nur auf Grund weiterer und ausgedehnterer Messungen beseitigen.

Die Möglichkeit c) steht dagegen nicht in Widerspruch zu den gegenwärtig herrschenden Vorstellungen. Eine Parallelität zwischen  $\varphi$  und  $\sigma$  ist zwar nicht ohne weiteres erkennbar, sie läßt sich aber innerhalb enger Grenzen für die Verhältniszahlen  $\alpha$  und  $\beta$  aufbauen. Es sei noch betont, daß allein diese Möglichkeit zu einer Abschätzung der  $\varphi$ -Werte führt (auf Grund der augenscheinlichen Parallelität zwischen  $\varphi$  und den Nachbaranzahlen der Oberflächenbausteine, die den Ausgangspunkt bei allen drei Möglichkeiten bildete) und sich somit als die zur Zeit ergiebigste herausstellt.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie.

Braunschweig, Physikalisch-chemisches Institut der Techn. Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 25. 11. 1946.)



**Über die Elektronenemission kristalliner Metalloberflächen  
und ihre Beziehungen  
zu den Gesetzmäßigkeiten des Kristallbaus**

**II. Einkristalloberflächen mit adsorbierten Fremdatomen**

**Von I. N. Stranski und R. Suhrmann**

(Mit 6 Abbildungen)

**Inhaltsübersicht**

An Hand der Versuchsergebnisse über die Elektronenemission Cs- und Ba-bedeckter W-Kristalle werden die kristallgeometrischen und energetischen Gesetzmäßigkeiten entwickelt, nach denen die Adsorption von Fremdatomen erfolgt. Prinzipiell lassen sich für jede Kristallfläche bestimmte Auswahlregeln finden, aus denen zu ersehen ist, welche Fremdatome auf der gegebenen Fläche kondensierte Filme zu bilden vermögen. Aus der guten Übereinstimmung der Voraussetzungen mit dem Experiment folgt gleichzeitig, daß an Wolfram adsorbiertes Cs und Ba in Atom- und nicht in Ionenform vorliegen. Die gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen eine zwanglose Einordnung der bei der Adsorption von Cs-Atomen an Wolfram bestimmten Adsorptions- und Platzwechselenergien. Danach erfolgt die Oberflächendiffusion im wesentlichen längs Stufenrändern (Hohlkanten), während die hierbei gemessenen Aktivierungsenergien sich gleich den Abtrennungsarbeiten von Randunterbrechungsstellen (Hohlecken) ergeben.

**1. Einleitung**

Bei der Behandlung des Einflusses adsorbierter Fremdatome auf die Elektronenemission des Trägermetalls berücksichtigte man bisher in keiner Weise die Kristallstruktur der Unterlage, sondern ging lediglich von der Vorstellung aus, daß die Atome polarisiert bzw. ionisiert seien. Auf diese Weise erzielte man zweifellos in gewissen Fällen eine plausible Deutung der Versuchsergebnisse. Die Annahme adsorbierter Ionen beruhte nur darauf, daß man bei höheren Temperaturen eine Emission positiver Ionen beobachtete, die auch auftreten würde, wenn das Valenzelektron des polarisierten Atoms in der Metalloberfläche beim Verdampfen zurückgehalten würde.

Die theoretische Darstellung von Adsorptionsvorgängen an den verschiedenen Flächen eines Metalkristalles ist eine sehr schwierige Aufgabe, zumal die hier

wirksamen Kräfte keine richtungsunabhängigen Zentralkräfte sind. Wie in der vorangehenden Arbeit gezeigt wurde, lassen sich jedoch Beziehungen zwischen Elektronenemission und Kristallbaufragen auch rein schematisch darstellen, ohne daß es erforderlich ist, auf die spezielle Natur der Bindung der Atome einzugehen. Auch bei der Behandlung des Einflusses adsorbierter Fremdatome verfährt man am besten zunächst in der Weise, daß man von den experimentellen Erfahrungen über die Elektronenemission von Kristallflächen mit adsorbierten Fremdatomen, soweit sie unter einwandfreien experimentellen Bedingungen gewonnen wurden, ausgeht und sie mit dem strukturellen Aufbau der Kristalle in Verbindung zu bringen sucht.

## 2. Versuchsergebnisse über die Emission von Cs- bzw. Ba-bedeckten W-Einkristallen

Die erste experimentelle Untersuchung über die Verteilung der Glühelektronenemission über die verschiedenen Kristallflächen eines mit Cäsium bedeckten Wolf-

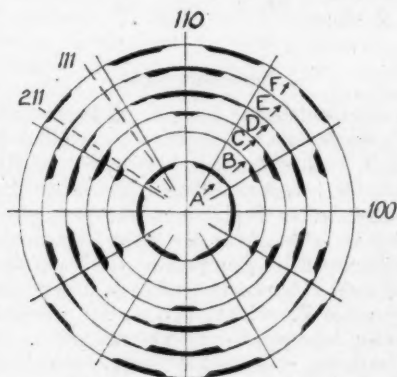


Abb. 1. Verteilung der Glühelektronenemission eines mit Cäsium bedeckten Wolfram-Einkristalldrahtes bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der kristallographischen Richtung innerhalb der Zone  $[011]$ . A 2000°, B 900°, C 850°, D 800°, E 750°, F 700° abs. Cs-Dampfdruck von Zimmertemperatur. (Nach R. P. Johnson und W. Shockley)

ram-Einkristalldrahtes stammt von Johnson und Shockley<sup>1)</sup>. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind besonders zuverlässig, da der in Cäsiumatmosphäre erhitzte W-Draht sicherlich von allen Sauerstoffresten befreit war. Sie seien hier kurz an Hand von Abb. 1 erläutert.

Die Achse des emittierenden Einkristalldrahtes geht senkrecht durch eine 011-Fläche hindurch und steht senkrecht im Zentrum der konzentrischen Kreise der Abbildung, auf denen die Emissionsstärke durch Höhe der geschwärzten Stellen dargestellt ist. Die Kreise von A bis F geben die Emissionsverteilung bei verschieden starker Heizung des Glühdrahtes wieder, wobei die Temperatur von A

<sup>1)</sup> R. P. Johnson u. W. Shockley, *Physic. Rev.* **49**, 436 (1936).

aus nach und nach gesenkt wurde. Das Untersuchungsgefäß, das etwas metallisches Cäsium enthielt, befand sich auf Zimmertemperatur. Man erkennt, daß der bei  $2000^\circ$  abs. von Cs freie W-Kristall ein Emissionsbild liefert, das sich mit den Ergebnissen von E. W. Müller<sup>2)</sup> und Nichols<sup>3)</sup> deckt. Bei  $900^\circ$  abs. beginnt die Kondensation des Cs zunächst nur auf der Fläche 112. Bei weiterer

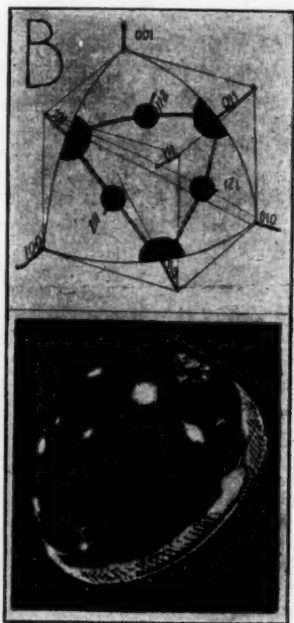


Abb. 2. Verteilung der Glühelctronenemission auf einer W-Einkristallkugel, bedeckt mit Cs bei einem Dampfdruck entsprechend  $200^\circ$  abs. Emissionstemperatur ist nicht angegeben. Unten: Aufnahme; Oben: schematische Darstellung.  
(Nach S. T. Martin)

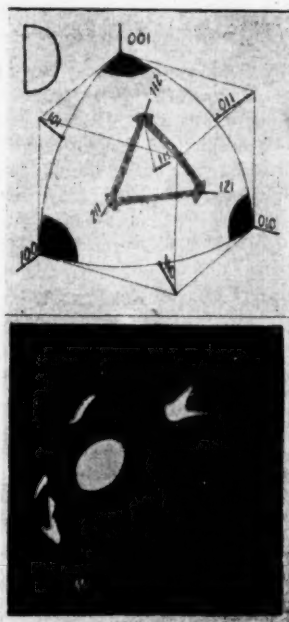


Abb. 3. Verteilung der Glühelctronenemission auf einer W-Einkristallkugel, bedeckt mit Ba; Bedeckungstemperatur  $1200^\circ$  abs. Emissionstemperatur ist nicht angegeben. Unten: Aufnahme; Oben: schematische Darstellung.  
(Nach S. T. Martin)

Temperatursenkung wird auch 011 bedeckt. Die bedeckten Stellen verbreitern sich und an den Stellen, an denen das Cäsium dickere Schichten bildet (wieder zuerst an 112), nimmt die Emission ab. Bei stärkeren Bedeckungen entsprechen einer Emissionsstärke zwei Bedeckungsgrade. Auf die Verteilung des Cäsiums bei tiefer Temperatur läßt sich nur aus dem Verteilungsbild für höhere Temperaturen schließen. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß die Versuche bei kon-

<sup>2)</sup> E. W. Müller, Z. Physik **106**, 541 (1937).

<sup>3)</sup> M. H. Nichols, Physic. Rev. **57**, 297 (1940).

stantem Cs-Dampfdruck gemacht wurden. Man darf also aus dem Fehlen der Cs-Bedeckung auf 011 bei  $900^\circ$  abs. nicht folgern, daß diese Fläche bei dieser Temperatur nicht dazu fähig wäre, Cs-Atome anzulagern, sondern daß dies erst bei einem höheren Cs-Dampfdruck eintreten würde.

— Aus Abb. 1 geht also zunächst hervor, daß die 112-Fläche Cäsium stärker zu binden vermag als 011. Besonders bemerkenswert ist, daß gerade die 001- und die 111-Fläche bei dem vorhandenen Cs-Dampfdruck oberhalb von  $700^\circ$  abs. Cs-Atome nicht meßbar adsorbieren.

Die Versuchsergebnisse von Johnson und Shockley werden bestätigt durch die von Martin<sup>4)</sup>, der die Emissionsverteilung einer W-Einkristallkugel untersuchte, auf der Cs bzw. Ba adsorbiert war. Die W-Kugel konnte ebenfalls in Cs-Atmosphäre auf sehr hohe Temperatur erhitzt werden. Auch in diesem Fall wird das Cäsium an der 011- und 112-Fläche adsorbiert, sowie an dem ganzen Zonenverband [111], wie man aus Abb. 2 ersieht<sup>5)</sup>. Die Flächen 001 und 111 bleiben auch bei den Versuchen von Martin unbedeckt. Die Adsorption von Barium (vgl. Abb. 3) hingegen erfolgt gerade an der 001-Fläche und, wie man auf Grund der im folgenden gegebenen Diskussion annehmen muß, noch stärker an der 111-Fläche.

Hier seien noch die Ergebnisse von Taylor und Langmuir<sup>6)</sup> über die Adsorption von Cs an W-Drahtoberflächen erwähnt, die wertvolle Aufschlüsse über gewisse Einzelheiten der Adsorptionsvorgänge an Kristallen ermöglichen. Diese Ergebnisse sollen aber gesondert im 4. Abschnitt gebracht werden, und zwar zusammen mit deren Deutung.

### 3. Einfluß der Kristallstruktur des Trägermetalls auf die Adsorption fremder Metallatome

Um die Adsorptionsmöglichkeiten an verschiedenen Kristallflächen genauer darstellen zu können, ist es zweckmäßig, die Bindung (oder Abstoßung) der Atome untereinander, sowie die Bindung der Atome durch die adsorbierende Kristallfläche gesondert zu betrachten. Die adsorbierten Atome können entweder einen expandierten (unzusammenhängenden) oder einen kondensierten (zusammenhängenden) Film bilden, wobei es hier nicht wesentlich ist, zwischen festem und flüssigem Zustand dieses Films zu unterscheiden.

Bei gegebener Temperatur des Systems und im Falle eines expandierten Films hängt bekanntlich die adsorbierte Menge lediglich vom Druck in der Gasphase und von der Abtrennungsarbeit eines Atoms von der Oberfläche des Adsorbens ab. Ein kondensierter Film ist nur möglich oberhalb eines bestimmten Druckes in der Gasphase (seines Sättigungsdruckes), der im Prinzip durch die Abtrennungsarbeit  $\varphi_w$  eines einzelnen Atoms aus einer Lage einem wiederholbaren Schritt entsprechend festgelegt ist.  $\varphi_w$  kann man in zwei Anteile zerlegen: 1. Die Über-

<sup>4)</sup> S. T. Martin, *Physic. Rev.* **56**, 947 (1939).

<sup>5)</sup> Die Adsorption an diesem Zonenverband kann aus den Versuchen von Johnson und Shockley nicht ersehen werden, da von diesen nur der Zonenverband [011] aufgenommen wurde.

<sup>6)</sup> J. B. Taylor u. I. Langmuir, *Physic. Rev.* **44**, 423 (1933).

windung der Bindung an die betreffende Kristallfläche des Adsorbens ( $\varphi_w$ ) und 2. die Überwindung der halben Bindung innerhalb der arteigenen (adsorbierten) Netzebene ( $\varphi_n/2$ ).

Die Existenz kondensierter Filme hängt mit der Bedingung zusammen, daß der Anteil  $\varphi_n$  beträchtlich ist, was wiederum mit der Bedingung zusammenfällt, daß sich die adsorbierten Atome an der Adsorptionsfläche sehr nahe kommen können, etwa entsprechend dem Abstände zwischen erstnächsten Nachbarn in einem arteigenen Gitter<sup>7)</sup>.

Wie wesentlich es andererseits ist, sich von Fall zu Fall Rechenschaft über den Einfluß von  $\varphi_n$  zu geben, zeigt folgendes Beispiel. Gewöhnlich nimmt man an (meistens auch mit Recht), daß die Flächen mit größter spezifischer Oberflächenenergie fremde Atome auch am festesten zu binden vermögen. Dies ist jedoch nur dann mit Sicherheit zu erwarten, wenn die Fremdatome ungefähr den gleichen Querschnitt wie die Atome der Unterlage haben. Weisen die Fremdatome einen wesentlich größeren Querschnitt auf und ist für die Bindung die Zahl der Nachbarn maßgebend, so können sich die Verhältnisse direkt umkehren, weil Flächen mit kleinerer spezifischer Oberflächenenergie gewöhnlich eine große Flächendichte besitzen. Große Atome könnten deshalb an Flächen mit kleiner spezifischer Oberflächenenergie fester gebunden sein als an solchen mit großer, da sie mit mehr Atomen der Unterlage in Berührung kommen.

Aus den dargelegten Gesichtspunkten sind die Verhältnisse bei den Flächen mit den dichtesten Netzebenen und den Flächen mit loser gepackten Netzebenen aber großer Symmetrie am leichtesten zu übersehen. Beim W-Gitter ist die Fläche mit dichtester Netzebene die 011-Fläche, an der nur solche Fremdatome in Form eines kondensierten Filmes (netzebenenartig) adsorbiert werden können, die denselben Atomdurchmesser wie das W-Atom haben oder ein ganzzahliges Vielfaches davon. Wolfram hat einen Atomdurchmesser<sup>8)</sup> von nur 2,7 Å, Cäsium von 5,4 Å. Da der Durchmesser des Cäsiums doppelt so groß ist wie der des Wolframs, müssen sich also die an der 011-Fläche adsorbierten Cs-Atome als erstnächste Nachbarn berühren und bilden somit einen in sich fest haftenden Film, wie es auch den Versuchsergebnissen entspricht. Barium, das einen Atomdurchmesser von 4,5 Å hat, könnte nur lose an 011 adsorbiert sein. Tatsächlich erscheint in den Emissionsbildern 011 von Ba frei.

Nach den oben geschilderten Versuchen adsorbiert nicht nur die Fläche 011, sondern auch 112 und die ganze Zone [111] Cs-Atome, was den obigen Überlegungen entsprechend auf die dichteste Kettenreihe und die damit verbundenen großen Werte  $\varphi_n$  zurückzuführen ist.

Als Flächen mit geringer Netzebenenendichte und großer Symmetrie kommen beim W-Kristall nur die 001- und 111-Flächen in Betracht. In der ersteren sind die Netzebenenbausteine untereinander zweitnächste Nachbarn, in der letzteren drittnächste. Haben die adsorbierten Atome denselben Durchmesser wie die des Trägermetalls oder ein ganzzahliges Vielfaches davon, so wären sie also untereinander ebenfalls nur zweit- bzw. drittnächste Nachbarn. Solche Atome sollten

<sup>7)</sup> Vgl. hierüber auch I. N. Stranski, Z. anorg. allg. Chem. 252, 241 (1944).

<sup>8)</sup> Die im folgenden verwendeten Werte für die Atomdurchmesser sind den „Mineralogischen Tabellen“ von H. Strunz, Leipzig 1941, entnommen.

verhältnismäßig schlecht im expandierten (wegen des verhältnismäßig kleineren  $q_u$ -Wertes) und praktisch gar nicht im kondensierten Zustand adsorbiert werden. Beim Cs-Atom ist dies der Fall, denn sein Durchmesser ist doppelt so groß wie der des W-Atoms. In der Tat wird Cs bei den erwähnten Versuchen an 001 und 111 nicht nachweisbar adsorbiert.

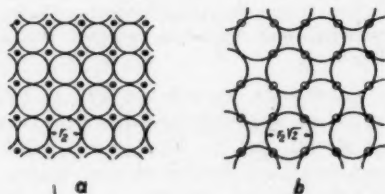


Abb. 4. Adsorption von Atomen, deren Durchmesser gleich dem Atomabstand  $r_2$  der 001-Netzebene (a) bzw. gleich  $r_2 \sqrt{2}$  (b) ist, an der Würfel­fläche. Die sichtbaren Atom­mittelpunkte der äußeren Netzebene des Trägermetalls sind durch kleine volle Kreise, die durch die Adsorptionsschicht verdeckten durch kleine leere Kreise angegeben, die adsorbierten Atome selbst durch große leere Kreise

Eine gute Adsorption an der 001-Fläche in einer zusammenhängenden Netzebene der Fremdatome ist nur für solche Atome möglich, deren Durchmesser  $d$  mit den Atomabständen  $r_2$  (zweitnächste Nachbarn!) der 001-Netzebene des Wolframs durch die Beziehung

$$d = r_2 \cdot 2^{n/2} \quad (1)$$

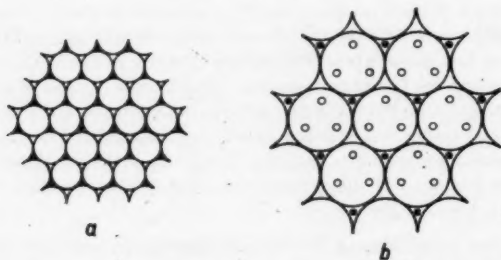


Abb. 5. Adsorption von Atomen, deren Durchmesser gleich dem Atomabstand  $r_3$  der 111-Netzebene (a) bzw. gleich  $2r_3$  (b) ist, an der Oktaeder­fläche. Die sichtbaren Atom­mittelpunkte der äußeren Netzebene des Trägermetalls sind durch kleine volle Kreise, die durch die Adsorptionsschicht verdeckten durch kleine leere Kreise angegeben, die adsorbierten Atome selbst durch große leere Kreise

gegeben ist, wobei  $n$  eine ganze Zahl einschließlich Null bedeutet. Die Beziehung folgt daraus, daß mit dem quadratischen Netz der 001-Fläche nur eine ebenfalls quadratische Netzebene koinzidieren kann, deren Gitterkonstante  $d$  entweder ein Vielfaches von  $r_2$  oder von  $r_2 \cdot \sqrt{2}$  ist (vgl. Abb. 4). Für die 111-Fläche gilt andererseits die Auswahlregel

$$d = m \cdot r_3 = m \cdot r_2 \cdot \sqrt{2}, \quad (2)$$



wobei  $m$  eine ganze Zahl außer Null bedeutet. Diese Regel ergibt sich in einfacher Weise aus der Anordnung der Bausteine der Oktaederfläche, die eine dichteste Kreismetzebene mit dem Abstand  $r_3$  bilden (vgl. Abb. 5).

Der Durchmesser des Ba-Atoms (4,48 Å) befriedigt beide Beziehungen für  $n = m = 1$ , da er sehr nahe an  $r_3 \cdot \sqrt{2} = 4,47$  Å herankommt. Die Anordnung der Ba-Atome über der 001- und der 111-Fläche ist in Abb. 4b und 5a dargestellt.

Die Stärke der Bindung der Ba-Atome wird aber an den genannten beiden Flächen ziemlich verschieden sein. Das Verhältnis  $\varphi_{u111}/\varphi_{u001}$  ergibt sich auf Grund der  $ad$ -Werte von Kolonne 2 der Tab. 1 in der vorangehenden Arbeit zu ungefähr

$$\frac{\varphi_{u111}}{\varphi_{u001}} \approx \frac{4 + 3\alpha}{4 + \alpha} \approx \frac{5,5}{4,5} \approx 1,2.$$

Für diese Überlegungen ist es nämlich ausreichend,  $\alpha = 0,5$  zu setzen und  $\beta$  ganz zu vernachlässigen. Das Verhältnis  $\varphi_{n111}/\varphi_{n001}$  ergibt sich hingegen zu etwa  $\frac{6 + 2\alpha}{4 + 2\alpha} = 1,4$ , da ein Atom in der Netzebene der Ba-Atome in dem einen Fall (111) von 6, im anderen Fall (001) von 4 erstnächsten Nachbarn umgeben ist. Der Abstand der weiter entfernten Nachbarn ist so groß, daß sie nicht mehr berücksichtigt zu werden brauchen. Sowohl  $\varphi_u$  als auch  $\varphi_n$  ist somit für die 111-Fläche größer als für die 001-Fläche.

Hieraus ergibt sich, daß die 111-Fläche Ba-Atome bereits zu adsorbieren beginnt, wenn 001 solche Atome kaum festhält. Wird die Zufuhr an Ba-Atomen vergrößert, so ist die 111-Fläche bereits überbesetzt (Abnahme der Emission), wenn die 001-Fläche gerade die für die Emission günstigste Besetzung aufweist. Als Folge davon wird die 111-Fläche in der Emission dunkler als die 001-Fläche erscheinen. Dieser Zustand ist offensichtlich bei der in Abb. 3 wiedergegebenen Aufnahme von Martin verwirklicht. Auf ihr sieht man (a) die Stellen der 001-Fläche als helle Kreise leuchten, hingegen die Stellen der 111-Fläche als dunkle, mit hellen Rändern umgebene Dreiecke. Letztere sind die Vizinalflächen, die ähnlich, aber nicht mehr so stark wie die 111-Fläche selbst adsorbieren können. Es sind deutlich Dreiecksränder und nicht Teile von Zonen, denn diese müßten Äquatorialschnitte darstellen. Die Anordnung in Dreiecksform ist eine direkte Folge aus der Gitterstruktur und aus der Vorzugsstellung der Zone [011], die den Atomketten mit dem Abstand  $r_3$  entspricht.

Es sei noch besonders hervorgehoben, daß die Übereinstimmung zwischen den Versuchsergebnissen und den gefundenen Gesetzmäßigkeiten gleichzeitig als indirekter Beweis für den elektrisch neutralen Zustand der adsorbierten Atome angesehen werden kann, denn bei der Annahme von Ionen lassen sich ähnliche Gesetzmäßigkeiten überhaupt nicht aufstellen<sup>9)</sup>. Die adsorbierten Atome können jedoch noch polarisiert sein.

<sup>9)</sup> Werden hingegen elektronegative Atome an einer Metalloberfläche adsorbiert, so können diese zu polaren Oberflächenverbindungen führen, die man als Komplex-Ionen auffassen kann. Bei einem stark unedlen Metall als Adsorbens, z. B. Cs, würden Spuren von Sauerstoff zur Ausbildung von positiven Komplex-Ionen führen und damit eine Erniedrigung der Elektronenaustrittsarbeit mit sich bringen; bei einem edlen Metall als Adsorbens wird es jedoch zur Bildung negativer Komplex-Ionen kommen, was zu einer Erhöhung der Elektronenaustrittsarbeit führt.

Auf Grund der oben angeführten Auswahlregeln ist es auch möglich, Voraussetzen über die Adsorptionsfähigkeit der 001- und der 111-Fläche des Wolframkristalls für verschiedene Arten anderer Fremdatome zu machen. So können an der 001-Fläche Atome mit den Durchmessern

$$3,1; 4,5; 6,3; 8,9 \dots \text{\AA},$$

an der 111-Fläche Atome mit den Durchmessern

$$4,5; 8,9 \dots \text{\AA}$$

in Form von kondensierten Filmen adsorbiert werden. Z. B. kommen Li-Atome mit dem Durchmesser  $3,0 \text{\AA}$  und Mg-Atome mit  $3,1 \text{\AA}$  nur für eine Adsorption an der Würfelfläche, nicht aber für eine solche an der Oktaederfläche in Betracht. Be-Atome mit  $2,2 \text{\AA}$  können weder an 001 noch an 111 adsorbiert werden. Von den Alkalimetallen käme für die Adsorption an beiden Flächen vielleicht K ( $4,6 \text{\AA}$ ) in Frage, alle übrigen nicht; von den Erdalkalimetallen außer Ba nur noch Sr ( $4,3 \text{\AA}$ )<sup>10</sup>.

#### 4. Adsorptions- und Platzwechselenergie von an Wolfram adsorbierten Cäsiumatomen im Zusammenhang mit der Kristallstruktur des Trägermetalls

Im Anschluß an die Überlegungen über die Adsorptionsmöglichkeit von Cs-Atomen an W-Kristallflächen seien nun die Untersuchungen von Taylor und Langmuir<sup>11</sup>) über die Adsorption von Cs an Wolframdrahtoberflächen behandelt, auf die bereits im 2. Abschnitt hingewiesen wurde. .

<sup>10</sup>) Die bereits zitierten Veröffentlichungen von Benjamin und Jenkins wurden uns erst nach Fertigstellung der beiden vorliegenden Arbeiten bekannt. In den Untersuchungen der genannten Autoren wird die Verteilung der Feldelektronenemission von W-, Mo- und Ni-Einkristalloberflächen ermittelt, einerseits, wenn die Oberflächen frei von adsorbierten Fremdmetallen sind, andererseits mit Bedeckungen von Th-, Ba- und Na-Adsorptionsschichten. Die Ergebnisse decken sich nur zum Teil mit denen der anderen, hier zitierten Autoren. Der Grund hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß die aufgedampften Fremdmetalle nicht ganz frei von Beimengungen (Oxyden) waren. Besonders deutlich geht dies aus Abb. 8 der 2. Arbeit hervor, in der die Ergebnisse von Ba auf Mo dargestellt werden: Abb. 8a zeigt das Bild einer sauberen Mo-Oberfläche, das mit dem des W übereinstimmt, wie es auch von den anderen Autoren erhalten wurde. Nach dem Aufdampfen des Ba wird die Spitze allmählich bis auf  $1300^\circ$  abs. erhitzt. Bei dieser Temperatur sollte das Ba bereits vollständig verdampft sein, das Fleckenbild (Abb. 8h bis j) zeigt jedoch die Anwesenheit von Adsorptionsschichten, welche die Elektronenaustrittsarbeit an Stellen vergrößern, an denen das reine Mo wie auch das mit Ba bedeckte verhältnismäßig gut emittieren.

Die erwähnten störenden Beimengungen haben sehr wahrscheinlich bei dem ebenfalls untersuchten thorierten W-Einkristall keine Rolle gespielt, da das Th in diesem Fall aus dem Kristallinnern an die Oberfläche diffundierte. Bemerkenswert ist es, daß das Th zuerst an der 001-Fläche erscheint (Abb. 2b), von der es beim weiteren Erhitzen wandert nach den 110- und 111-Flächen, an denen es adsorbiert bleibt (Abb. 2c). Offenbar quillt also das Th aus der 001-Fläche heraus, was mit der Tatsache in Zusammenhang gebracht werden kann, daß die Gitterkanäle größten Querschnitts senkrecht zur 001-Fläche verlaufen.

<sup>11</sup>) J. B. Taylor u. I. Langmuir, *Physic. Rev.* **44**, 423 (1933).

Taylor und Langmuir erhalten für die Adsorptionswärme  $\lambda_a$  der Cs-Atome auf einer reinen W-Oberfläche bei sehr schwacher Besetzung 65100 cal. Mit zunehmender Besetzung nimmt  $\lambda_a$  zunächst schnell und von  $\Theta \approx 0,05$  an langsamer ab bis 44500 cal bei  $\Theta = 0,67$  (Minimum der Elektronenaustrittsarbeit) und von da an noch langsamer bis 40800 cal bei  $\Theta \approx 1$ . Für die Aktivierungsenergie des Platzwechsels innerhalb der ersten Atomschicht bei schwacher Besetzung ergeben sich 14100 cal.

Eine quantitative Deutung dieser Zahlen ist zur Zeit nicht möglich, jedoch läßt sich der Abfall der Adsorptionswärme qualitativ verstehen: die ersten Cs-Atome sitzen in Hohlstellen der W-Oberfläche, wo sie am festesten gebunden sind. Die Zahl dieser Stellen ist verhältnismäßig klein, daher die schnelle anfängliche Abnahme mit zunehmender Besetzung. Die weiteren Atome werden nicht nur von W-Atomen abgesättigt, sondern auch von bereits adsorbierten Cs-Atomen. Die Adsorptionswärme nimmt deshalb weiter kontinuierlich ab. Schließlich sind seitlich allein Cs-Atome wirksam und nur von der Unterlage her W-Atome, so daß die Abnahme der Adsorptionswärme mit Annäherung an  $\Theta = 1$  immer geringer wird.

Wesentlich übersichtlicher liegen die Verhältnisse bei der Adsorption des Cäsiums in der zweiten Atomschicht. Die als Verdampfungswärme dieser Atome angegebene Energie beträgt etwa 17500 cal und die gemessene Aktivierungsenergie für den Platzwechsel der Cs-Atome über der vollständigen ersten Schicht 4600 cal: Da die Verdampfungswärme des kristallisierten Cäsiums bei der in Betracht kommenden Temperatur etwa 18240 cal beträgt, wurde der kleinere Wert von 17500 cal von Taylor und Langmuir dahin gedeutet, daß die Cs-Atome in zweiter Schicht weniger fest gebunden sind als am Cs-Kristall selbst.

Volmer<sup>12)</sup> wies darauf hin, daß man die Verdampfungswärme adsorbierter Atome nicht ohne weiteres mit der Verdampfungswärme an reinen Stoffen vergleichen darf, sondern die Lage der adsorbierten Atome an der auf dem W-Kristall sitzenden monoatomaren Cs-Schicht genauer bestimmen und berücksichtigen muß<sup>13)</sup>. Er ist aber der Meinung, daß die gemessene Wärmetönung derjenigen adsorbierter Atome über einer 011-Fläche entsprechen würde und daß für die Diffusion der Cs-Atome längs einer solchen Oberfläche die Platzwechselenergie über einer vollständigen 011-Fläche maßgebend sein müßte. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, wie noch dargelegt wird, zumal man so zu keiner Übereinstimmung mit der gemessenen Platzwechselenergie gelangt.

Eine befriedigende Einordnung der gemessenen Energiewerte erhält man vielmehr auf folgende Weise. Die für die Adsorption der ersten Cs-Atomschicht im wesentlichen in Betracht kommenden Flächen sind sicher 011-Flächen der W-Kristalle. Um Klarheit über das Verhalten der Cs-Atome in zweiter Schicht zu erlangen, ist es daher erforderlich, an erster Stelle die Bewegungsmöglichkeiten

<sup>12)</sup> M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung. Dresden u. Leipzig 1939, S. 53.

<sup>13)</sup> Leider gibt Volmer, l. c., einen unrichtigen Wert (23000 cal) für die Verdampfungswärme des festen Cäsiums an.

oberhalb eines von 011-Flächen begrenzten, mit einer monoatomaren Cs-Schicht bedeckten W-Kristalls zu untersuchen.

Zunächst soll in Übereinstimmung mit der Auffassung von Volmer<sup>12)</sup> gezeigt werden, daß die Platzwechselenergie über einer vollständigen 011-Fläche verhältnismäßig sehr klein ist. Nach Tab. 1, Kolonne 2 der vorangehenden Arbeit stehen für ein Atom über einer solchen Fläche zwei Lagen zur Verfügung, die durch die Nachbarzahlen  $2|2|5$  bzw.  $3|0|3$  gekennzeichnet sind. Auf Grund der früheren Darlegungen ist es ausreichend,  $\alpha \left( \equiv \frac{\varphi_2}{\varphi_1} \right) \approx 0,5$  und  $\beta \left( \equiv \frac{\varphi_3}{\varphi_1} \right) \approx 0$  zu setzen. Für die Anlagerungsenergie ergibt sich dann in beiden Fällen etwa  $3,0\varphi_1$ .

Damit aber ein Platzwechsel tatsächlich stattfindet, müssen noch Sattelstellungen im Sinne von Volmer<sup>12)</sup> und Neumann<sup>14)</sup> überwunden werden. Da sich für das in der Sattelstellung befindliche Atom Abstände ergeben, die im Kristallgitter nicht enthalten sind, haben wir zur Berechnung der Abtrennungsarbeit des Atoms in der Sattelstellung die umgekehrte Proportionalität mit der 5. Potenz des Abstandes zugrunde gelegt<sup>15)</sup>. Auf diese Weise erhält man für die Platzwechselenergie auf der 011-Fläche, die wir mit  $\varphi_{aa}$  bezeichnen wollen (vgl. Abb. 6) den Betrag von etwa  $0,54\varphi_1 \approx \varphi_1/2$ .

In Abb. 6 sind die hauptsächlich in Betracht kommenden Lagen einzelner Cs-Atome in zweiter Schicht dargestellt. Sie können sich über einer 011-Fläche befinden (a), am Rand einer nicht ausgewachsenen Netzebene (b) und schließlich eine Kette an einem derartigen Rand fortsetzen (c bzw. c'). Die diesen drei Lagen zukommenden angenäherten Anlagerungsenergien erhält man wiederum aus Tab. 1 der vorangehenden Arbeit. Sie ergeben sich zu

$$2\varphi_1 + 2\varphi_2 \approx 3\varphi_1, \quad 3\varphi_1 + 3\varphi_2 \approx 4,5\varphi_1 \quad \text{bzw.} \quad 4\varphi_1 + 3\varphi_2 \approx 5,5\varphi_1.$$

Wir können nun versuchsweise die Abtrennungsarbeit eines Cs-Atoms im Falle c gleich dem von Taylor und Langmuir ermittelten Wert von 17 500 cal setzen<sup>16)</sup>. Energetisch dürfte die Kristallunterlage, die aus einem W-Kristall, bedeckt mit einer monoatomaren Cs-Schicht, besteht, von einem Cs-Kristall etwas abweichen, dessen Verdampfungswärme 18 240 cal nach Taylor und Langmuir beträgt. Da  $\varphi_e \approx 17 500 = 5,5\varphi_1$  zu setzen ist, erhalten wir für  $\varphi_3 \approx 14 400$  cal, für  $\varphi_a \approx 9 600$  cal und für  $\varphi_{aa} \approx 1 600$  cal.

<sup>14)</sup> K. Neumann, Z. Elektrochem. 44, 474 (1938).

<sup>15)</sup> Vgl. Fußnote 28 der vorangehenden Arbeit.

<sup>16)</sup> Die Verhältnisse liegen ähnlich denen beim Verdampfen eines reinen Kristalls, bei dem die Verdampfung ebenfalls in der Hauptsache auf dem Umweg von der Halbkristallage zum Rand, zur Fläche, zur Gasphase erfolgt. Für den unendlich großen Kristall ist die Halbkristallage für das Gleichgewicht maßgebend, da sie, ohne sich zu verändern, in der Lage ist, Bausteine abzugeben oder anzulagern. Dient ein fremder Kristall als Unterlage, wie es oben für das System W-Cs angenommen worden ist, so können auch nur solche Halbkristallagen vorkommen, entsprechend der Lage c in Abb. 6 nach Abgang des dort eingezeichneten Cs-Atoms. Bei sehr schwacher Besetzung in der zweiten Atomschicht werden solche Stellen verhältnismäßig zahlreich vorkommen. Die nach der üblichen Methode ermittelte Verdampfungswärme würde daher sogar einen zu großen Wert ergeben.

Ähnlich wie beim Platzwechsel über der 011-Fläche der Betrag  $\varphi_{aa}$  aufzuwenden ist, benötigt der Platzwechsel längs einer Netzebenenberandung (Stufe) die Energie  $\varphi_{db}$ . Eine zusätzliche Energie ist auch erforderlich für die Lagenänderung eines Atoms von  $c$  nach  $b$  bzw. von  $b$  nach  $a$  (vgl. Abb. 6). Angenähert ergeben sich für diese verschiedenen Übergänge folgende Energiewerte<sup>17)</sup>:

$$\varphi_{db} \approx \varphi_{aa} \approx \varphi_1/2 \approx 1600 \text{ cal},$$

$$\varphi_{cb} \approx \varphi_c - \varphi_b + \varphi_{aa} \approx 3\varphi_1/2 \approx 4800 \text{ cal},$$

$$\varphi_{ba} \approx \varphi_b - \varphi_a + \varphi_{aa} \approx 2\varphi_1 \approx 6400 \text{ cal}.$$

Wie man aus den Werten  $\varphi_a$ ,  $\varphi_b$  und  $\varphi_c$  ersieht, sind die Cs-Atome am festesten in der Lage  $c$  gebunden und am losesten über der 011-Fläche selbst. Die Verweilszeiten der Cs-Atome werden also in der Lage  $c$  am größten sein. Da die 011-Fläche auf den untersuchten W-Drähten von sehr vielen Stufen durchzogen sein

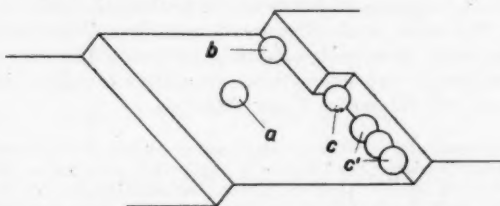


Abb. 6. Lage der in zweiter Schicht an einem (bereits mit einer monoatomaren Cs-Schicht bedeckten) W-Kristall adsorbierten Cs-Atome:  $a$  über einer 011-Fläche,  $b$  am Rand einer nicht ausgewachsenen Netzebene,  $c$  bzw.  $c'$  an einer Kette am Rande der Netzebene

dürfte, kommt als diffusionsbestimmend der Wert  $\varphi_{aa}$  kaum in Frage. Die Diffusion erfolgt vielmehr längs der Stufen, aber nicht etwa mit der Platzwechselenergie  $\varphi_{db} \approx \varphi_{aa}$ , sondern mit  $\varphi_{cb}$ , weil die Stufen ebenfalls mit singulären  $c$ -Stellen durchsetzt sind. Es ergibt sich somit folgendes Bild: Die Atome, die am wahrscheinlichsten in  $c$ -Stellen verweilen, können sich losreißen und in eine Lage  $b$  oder  $a$  gelangen. Der Übergang nach  $a$  ist statistisch benachteiligt, weil die dazu nötige Energie beträchtlich größer ist als die nach  $b$ . Die Atome, die in die Lage  $b$  gelangt sind, können sehr leicht weiter wandern, da  $\varphi_{db}$  verhältnismäßig klein ist. Ihre Wanderung erfolgt aber nur solange, bis sie auf eine weitere  $c$ -Stelle treffen, von der sie von neuem mehr oder weniger vorübergehend festgehalten werden. Danach spielt sich die Oberflächendiffusion in der Hauptsache längs der Stufen ab. Aus diesem Grunde fällt die von Taylor und Langmuir gemessene Platzwechselenergie der Cs-Atome in der zweiten Schicht von 4600 cal praktisch mit dem Wert  $\varphi_{cb} \approx 4800$  cal zusammen; sie ist also durch-

<sup>17)</sup> Bei einer ausführlichen Diskussion der Vorgänge in den zweiten Schichten einer mit Cs-Atomen bedeckten 011-Fläche müßte man auch die Stellen an hier möglichen Halbstufen berücksichtigen. Da die Cs-Atome einen doppelt so großen Durchmesser wie die W-Atome haben, würden nämlich den elementaren W-Stufen Halbstufen der Cs-Schicht entsprechen.

aus nicht als Platzwechselenergie auf der 011-Fläche selbst aufzufassen, wie man bisher annahm<sup>19)</sup>.

Es sei nochmals hervorgehoben, daß sich die obigen Überlegungen nur auf die 011-Fläche beziehen, der bei W-Kristallen deshalb eine besondere Bedeutung zukommt, weil sie bei alleiniger Wirkung erstnächster Nachbarn die einzige Gleichgewichtsformfläche ist. Die Platzwechselenergien an allen übrigen Flächen sind wesentlich größer, z. B. würde die Platzwechselenergie an der 001-Fläche des mit Cs-Atomen bedeckten W-Kristalls etwa  $2,1 \varphi_1 \approx 6700$  cal betragen.

Wie aus diesen Ausführungen hervorgehen dürfte, ist es möglich, die bisher experimentell gefundenen Unterschiede der Elektronenemission von mit Fremdatomen bedeckten W-Kristallen unter einheitlichen Gesichtspunkten darzustellen, indem man die Adsorptionsmöglichkeiten unter Berücksichtigung der Kristallstruktur und der damit verbundenen energetischen Verhältnisse untersucht. Die Ergebnisse stellen zwar noch keine abgeschlossene Theorie dar, bilden aber die kristallgeometrische und -energetische Grundlage für eine solche und geben damit Richtlinien für zukünftige Untersuchungen.

<sup>19)</sup> Mit der Bevorzugung der Wanderung längs der Stufen bei der Oberflächendiffusion hängen viele Beobachtungen über Oberflächenstrukturen metallischer Kristalle eng zusammen; insbesondere ist die Ausbildung der charakteristischen Streifung beim sogenannten Gleichstromeffekt an W-Drähten offenbar hierauf zurückzuführen. Vgl. hierzu R. W. Schmidt, Z. Physik **120**, 69 (1942), sowie das in der vorangehenden Arbeit hierüber Gesagte.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie.

Braunschweig, Physikalisch-chemisches Institut der Techn. Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 25. 11. 1946.)



## Über den Gültigkeitsbereich der Thomson-Gibbs'schen Gleichung

Von B. Honigmann, K. Molière und I. N. Stranski

(Mit 2 Abbildungen)

### Inhaltsübersicht

An Hand des Steinsalzmodells werden die elektrostatischen Anteile der spezifischen Flächen-, Kanten- und Eckenenergien in Abhängigkeit von der Kristallgröße berechnet und die Anwendbarkeit der Thomson-Gibbs'schen Gleichung im Bereich kleinster Kriställchen diskutiert. Auf verschiedenen Wegen gewonnene Zahlenwerte für den Gleichgewichtsdruck werden einander gegenüber gestellt. Die Übereinstimmung der einzelnen Werte ist bis zu Kristallen mit zwei Ionen Kantenlänge befriedigend, wenn sich auch prinzipielle Abweichungen bemerkbar machen. In einem Anhang werden einige für Gitterpotentialberechnungen wichtige Zahlentabellen gegeben.

Die Möglichkeit, Probleme des Wachstums und der Gleichgewichtsformen von Kristallen mit Hilfe der Thomson-Gibbs'schen Gleichung zu behandeln, ist insbesondere in mehreren Arbeiten von Stranski und Mitarbeitern<sup>1) 2) 3)</sup> dargelegt worden. Von speziellem Interesse ist bekanntlich für viele Fragen dieser Art die Anwendbarkeit der Gleichung auf das Gebiet kleinster Kristalldimensionen. Die hierzu notwendigen Verallgemeinerungen bzw. Erweiterungen der Gleichung sind zwar in den angeführten Untersuchungen enthalten. Es fehlt aber bisher noch eine genauere Diskussion über den Gültigkeitsbereich der verschiedenen Formen der Thomson-Gibbs'schen Gleichung hinsichtlich der Kristallgröße.

Diese Diskussion soll hier an Hand eines möglichst einfachen Modells nachgeholt werden. Als solches haben wir ein idealisiertes Gitter vom Steinsalztyp benutzt, in welchem nur die elektrostatischen Kräfte als wirksam angenommen werden. In diesem Fall lassen sich alle in Frage kommenden Größen leicht definieren und einfach berechnen. Eine Erweiterung der Rechnungen durch Miterfassung der vernachlässigten Anteile der Wechselwirkungsenergie (Bornsche Abstößung, van der Waalssche Kräfte, Gitter- und Ionendeformationen) steht an sich nichts im Wege. Man kommt aber für das hier gestellte Ziel mit der alleinigen Berücksichtigung der Coulombschen Wechselwirkung aus, da es sich hier nicht um die Reproduzierbarkeit des Modells in der Natur handelt, sondern um die logische Nachprüfung der Ansätze selbst.

<sup>1)</sup> I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. physik. Chem. (B) **26**, 160, 114, 312 (1934); Physik. Z. **36**, 395 (1935); Ann. Physik **23**, 330 (1935).

<sup>2)</sup> I. N. Stranski, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **145**, 840 (1936); Mh. Chem. **68**, 234 (1936). Vgl. auch I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. physik. Chem. (B) **35**, 427 (1937).

<sup>3)</sup> I. N. Stranski, Z. Kristallogr. **105**, 91 (1943).

Da diese Arbeit als abschließende Veröffentlichung zu einer ganzen Reihe von Untersuchungen über diesen Gegenstand zu betrachten ist, möge es gestattet sein, die bisherigen Ergebnisse in einem einleitenden Paragraphen kurz im Zusammenhang darzustellen, zumal diese Zusammenstellung das Verständnis des folgenden erleichtert.

### § 1. Die verschiedenen Formen der Thomson-Gibbsschen Gleichung

Die ursprüngliche Gleichung von Thomson bezieht sich auf kleine Flüssigkeitströpfchen und gestattet die Berechnung ihres Dampfdruckes in Abhängigkeit vom Radius unter der Annahme, daß die spezifische Oberflächenenergie  $\sigma$  unabhängig von der Tröpfchengröße ist:

$$k T \ln \frac{p_r}{p_{\infty}} = \frac{2 \sigma}{r} v_0. \quad (1)$$

Hierbei ist  $p_r, p_{\infty}$  der Dampfdruck eines Flüssigkeitströpfchens vom Radius  $r$  bzw.  $\infty$ ,  $v_0$  die Volumenbeanspruchung eines einzelnen Flüssigkeitsmoleküls.

Eine analoge Form ergibt sich für den Dampfdruck von Kristallen. Man muß bei der Anwendung dieser Gleichung auf Kristalle jedoch berücksichtigen, daß jede Kristallfläche  $F_i$  einen charakteristischen Wert der spezifischen Oberflächenenergie  $\sigma_i$  hat, und daß die Gleichgewichtsform sich nach der Gibbsschen Bedingung so einstellt, daß die gesamte Oberflächenenergie bei konstantem Volumen ein Minimum darstellt ( $\Sigma \sigma_i \cdot F_i = \text{Min.}$ ). Die Thomsonsche Gleichung für Kristalle lautet also:

$$k T \ln \frac{p_r}{p_{\infty}} = \frac{2 \sigma_i}{h_i} v_0, \quad (2)$$

wobei jetzt  $h_i$  die Zentraldistanz der  $i$ -ten Fläche oder für den Fall einer einfachen Gleichgewichtsform den Radius der einbeschriebenen Kugel bedeutet.

Es lag nahe, bei der Ableitung auch die spezifische Kantenenergie  $\kappa$  zu berücksichtigen, wodurch man folgende Form der Gleichung erhält, die in diesem Fall jedoch nur für geschlossene, einfache Formen gilt:

$$k T \ln \frac{p_r}{p_{\infty}} = \left( \frac{2 \sigma_i}{h_i} + \frac{x_i}{h_i^2} \right) v_0. \quad (3)$$

Zur Nomenklatur sei erwähnt, daß man im allgemeinen alle Formen der Gleichung, die den Dampfdruck von Kristallen zu berechnen gestatten, als Thomson-Gibbssche Gleichung bezeichnet.

Eine weitere Verfeinerung durch Berücksichtigung der spezifischen Eckenenergie war in der gleichen Weise nicht mehr möglich, da die Anzahl der Ecken unabhängig von der Kristallgröße ist.

Von Stranski und Kaischew<sup>1)</sup> wurde dann mit der Einführung der mittleren Abtrennungsarbeiten einzelner Kristallbausteine nicht nur eine neue Ableitung der Gleichung gegeben, sondern diese Form stellt eine weit allgemeinere, statistische Fassung der Thomson-Gibbsschen Gleichung dar, die sowohl die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der spezifischen Oberflächen-, Kanten- und Eckenenergie als auch deren Abhängigkeit von der Kristallgröße implizit mit umfaßt:

$$k T \ln \frac{p_a}{p_{\infty}} = \varphi_{1/a} - \varphi_a. \quad (4)$$

Hierin ist  $\varphi_{1/2} = \varphi_{\infty}$  bzw.  $q_a$  die mittlere Abtrennarbeit eines Bausteins beim sukzessiven Abbau einer Oberflächennetzebene des Kristalls mit der Kantenlänge  $\infty$  bzw.  $a$ .

Trotz dieser einfachen klaren Form der Gleichung schien die Fortführung des Gedankens von Wert, die spezifischen Flächen-, Kanten- und Eckenenergien in ihrer Abhängigkeit von der Kristallgröße direkt zu berücksichtigen. Dies gelingt durch Einführung einer Größe  $\Phi_a$ , die lt. Definition gleich der Differenz der freien Energie eines Kristalls der Kantenlänge  $a$  gegenüber einer gleich großen Kristallmasse als Bestandteil eines unendlich großen Kristalls ist<sup>2)</sup>. Für den wichtigen Sonderfall, daß die kleinen Kriställchen mit Gleichgewichtsform durch direkte, restlose Zerlegung eines großen Kristalls gewonnen werden können, läßt sich diese Größe gleichzeitig als Abtrennarbeit des Kristalls der Kantenlänge  $a$

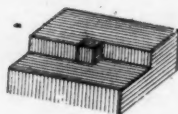


Abb. 1a.  
Der abgegrenzte Würfel stellt ein Kriställchen in der „kristallinen Halbkristallage“ dar

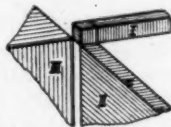


Abb. 1b. Zur Definition der Hilfsgrößen  $\Phi_I$ ,  $\Phi_{II}$  und  $\Phi_{III}$ , die die Abtrennarbeiten des eingezeichneten Kristallwürfels von den Teilen I, II bzw. III des unendlich ausgedehnten Kristalls darstellen

von der sogenannten kristallinen Halbkristallage deuten (s. Abb. 1a). Wie thermodynamisch ohne weiteres verständlich ist, gilt die Beziehung:

$$k T \ln \frac{p_a}{p_{\infty}} = \frac{d\Phi_a}{dN_a} \quad (5)$$

Hierin ist  $N_a$  die Anzahl der Bausteine eines Kristalls der Kantenlänge  $a$ . Da nun  $\Phi_a$  seinerseits eine Funktion der spezifischen Oberflächen-, Kanten- und Eckenenergie ist, wie aus den im folgenden gegebenen Definitionen genauer zu ersehen ist, geht in diese Gleichung auch mittelbar die Abhängigkeit der in Frage kommenden Größen von der Bausteinanzahl ein.

Zur Berechnung von  $\Phi_a$  für den besonders übersichtlichen Fall einer würfelförmigen Gleichgewichtsform führt man zweckmäßig die Hilfsgrößen  $\Phi_I$ ,  $\Phi_{II}$  und Fläche angrenzenden Teil des unendlich großen Kristalls (der in Abb. 1 mit I  $\Phi_{III}$  ein (s. Abb. 1b).  $\Phi_I$  sei die Abtrennarbeit des Kristalls  $a$  von dem an eine Kristalls (mit II und III bezeichnet). Wie man aus Abb. 1 unmittelbar ersieht, ist an eine Kante und eine Ecke angrenzenden Teilstücken des unendlich großen bezeichnet ist). Entsprechend sind  $\Phi_{II}$  und  $\Phi_{III}$  die Abtrennarbeiten von den

$$\Phi_a = 3\Phi_{Ia} + 6\Phi_{IIa} + 4\Phi_{IIIa} \quad (6)$$

Nach den von Stranski<sup>2)</sup> in Anlehnung an das Verfahren von Born und Stern<sup>4)</sup> für den unendlich großen Kristall gegebenen Definitionen der spezifischen Oberflächen-, Kanten- und Eckenenergien für einen Kristall der Kantenlänge  $a$  kann man in leicht zu übersehender Weise die Größen  $\sigma_a$ ,  $\kappa_a$  und  $\epsilon_a$  ebenfalls durch die Größen  $\Phi_I$ ,  $\Phi_{II}$  und  $\Phi_{III}$  darstellen. Die spezifische Oberflächen-

<sup>4)</sup> M. Born u. O. Stern, S.-B. Preuß. Akad. Wiss. 48, 901 (1919).

energie  $\sigma_a$  eines Kristalls der Kantenlänge  $a$  ist die Abtrennarbeit des Kristalls vom unendlich großen Kristall, an den er mit einer Fläche angrenzt, dividiert durch den doppelten Inhalt der Aufsitzfläche (vgl. Abb. 2):

$$\sigma_a = \frac{1}{2a^2} (\Phi_{Ia} + 4\Phi_{II} + 4\Phi_{IIIa}). \quad (7a)$$

Ganz entsprechende Definitionen für die spezifischen Kanten- und Eckenenergien  $\kappa_a$  und  $\varepsilon_a$  führen zu folgenden Gleichungen:

$$-\kappa_a = \frac{1}{2a} (\Phi_{IIa} + 2\Phi_{IIIa}), \quad (7b)$$

$$\varepsilon_a = \frac{1}{2} \Phi_{IIIa}. \quad (7c)$$

Aus Gln. (6) und (7) folgt:

$$\Phi_a = 6a^2\sigma_a + 12a\kappa_a + 8\varepsilon_a = F_a \cdot \sigma_a + L_a \kappa_a + E\varepsilon_a. \quad (8)$$

Hierbei ist  $F_a$  die gesamte Oberfläche,  $L_a$  die Summe der Kantenlängen,  $E$  die Anzahl der Ecken eines Kristalls mit der Kante  $a$ .

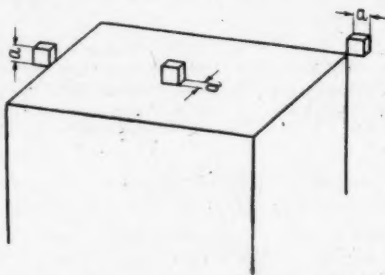


Abb. 2. Zur Definition der spezifischen Oberflächen-, Kanten- und Eckenenergien für endliche Kristalle

Betrachtet man in diesem Ausdruck für  $\Phi_a$  die Größen  $\sigma$ ,  $\kappa$  und  $\varepsilon$  als unabhängig von der Kristallgröße, so bekommt man, wie man sich leicht überzeugt, durch Anwendung von Gleichung (5) eine Thomson-Gibbsche Gleichung der Form (3). Diese Gleichung gilt also offenbar für große Kristalldimensionen. Es ist nun von prinzipiellem Interesse, bis zu welchen Kristallgrößen man genötigt ist, die Abhängigkeit der Größen  $\sigma$ ,  $\kappa$  und  $\varepsilon$  von der Anzahl der Bausteine mit zu berücksichtigen.

Die Anwendung der Gleichung (5) führt übrigens zu Bedenken grundsätzlicher Art, da  $\Phi_a$  ebenso wie  $\sigma_a$ ,  $\kappa_a$  und  $\varepsilon_a$  nicht als stetige Funktionen der Teilchenzahl, sondern wegen der Grundannahme einfacher Gleichgewichtsformen nur für diskrete Werte von  $N_a$  definiert sind (für kubische Formen vom Steinsalztyp ist  $N_a = \left(\frac{a}{r_0}\right)^3$ , wobei  $r_0$  den kürzesten Ionenabstand bedeutet). Es ist also die Frage zu entscheiden, ob und inwieweit man zu vernünftigen Ergebnissen gelangt, wenn man diese unstetig definierten Größen durch in geeigneter Weise gewählte differenzierbare Funktionen approximiert. Zum Vergleich steht die statistische Formel (4) zur Verfügung, die als exakt betrachtet werden kann.

## § 2. Berechnung der Hilfsgrößen $\sigma_a$ , $\kappa_a$ , $\varepsilon_a$ und $\Phi_a$

Die elektrostatischen Anteile von  $\sigma_a$  und  $\kappa_a$  für das NaCl-Gitter wurden nach den entsprechend der gegebenen Definition abgeänderten Formeln von Born und Stern<sup>4)</sup> berechnet<sup>5)</sup>:

$$\sigma_a = 32 \frac{e^2}{\delta^3} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \cdot p \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\pi \sqrt{m^2+n^2}}}{\sqrt{m^2+n^2}}, \quad (9)$$

$$\kappa_a = 8 \frac{e^2}{\delta^3} \sum_{p_1, p_2=1}^{\infty} \sum_{l_1, l_2=1}^{\infty} (-1)^{l_1+l_2+p_1+p_2} K_0(\pi \cdot q \sqrt{(l_1+p_1)^2 + (l_2+p_2)^2}). \quad (10)$$

Hierbei bedeutet  $e$  die elektrostatische Elementarladung,  $\delta = 2r_0$  den doppelten Ionenabstand,  $K_0(x)$  die Hankelsche Funktion 0-ter Ordnung.

Zur Berechnung der Eckenenergie  $\varepsilon_a$  haben wir nach der von Evjen<sup>6)</sup> angegebenen Methode die Gitterionen zu kubischen Oktopolen zusammengefaßt, deren Wechselwirkungsenergie neben einem richtungsabhängigen Faktor der 7. Potenz des reziproken Abstandes proportional ist. Wenn man die Ionenwechselwirkung für die kürzeren Abstände direkt summiert, so führt dieses Verfahren relativ schnell zum Ziel.  $\varepsilon_{\infty}$  kann nur auf diese Weise berechnet werden, während für  $\varepsilon_a$  zur Kontrolle auch noch eine andere Methode angewandt wurde.

Dieses Verfahren, das von dem einen von uns<sup>2)</sup> bereits früher angegeben wurde, macht von der Tatsache Gebrauch, daß  $\Phi_a$  in zwei voneinander unabhängigen Formen gegeben ist.  $\Phi_a$ , definiert als Abtrennarbeit von der kristallinen Halbkristallage, führt auf Gleichung (8). Diese Größe ist nun in unserem Falle einer einfachen Gleichgewichtsform identisch mit der Differenz der freien Energie eines Kristalls mit der Kantenlänge  $a$  gegenüber einer gleich großen Kristallmasse als Bestandteil des unendlich großen Kristalls, d. h.:

$$\Phi_a = N_a \cdot \varphi_{1/2} - \sum_{v=1}^{N_a} \varphi_v. \quad (11)$$

Diese Gleichung gilt sowohl für Ionen als auch für Moleküle. Soll unterschieden werden, benutzen wir im folgenden für Ionen den Index  $i$ , für Moleküle den Index  $m$ .

$\varphi_{1/2}$  ist die von uns bis auf 7 Dezimalstellen genau bestimmte Madelung-Konstante, d. i. die Energie eines Ions als Bestandteil eines unendlich großen Kristalls bzw. die Abtrennarbeit eines Bausteines aus der Halbkristallage. Der zweite Term ist die Arbeit, die man beim Zusammensetzen des Kristalls aus seinen Bausteinen gewinnt und für kleine Kriställchen durch direkte Summation berechnen kann. Aus Gleichungen (8) und (11) folgt unmittelbar:

$$\varepsilon_a = \frac{1}{8} \left[ N_a \cdot \varphi_{1/2} - \sum_{v=1}^{N_a} \varphi_v - 6a^2 \sigma_a - 12a \kappa_a \right]. \quad (12)$$

Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der berechneten Werte. Zunächst fällt es auf, daß die Werte oszillieren. Dieser Umstand ist wegen der bei ungerader Ionenzahl auftretenden unkompenzierten Ladungen leicht zu erklären. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß offenbar die Werte für gerade und ungerade Ionen-

<sup>4)</sup> I. N. Stranski u. L. Krastanow, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 146, 797 (1938); Mh. Chem. 71, 351 (1938).

<sup>5)</sup> H. M. Evjen, Physic. Rev. 39, 675 (1932).

Tabelle 1

$N_{ia}$	$N_{ia} \cdot \varphi^{1/2} \cdot \frac{\delta}{\epsilon^2}$	$\sum_{i=1}^{N_{ia}} \varphi_i \cdot \frac{\delta}{\epsilon^2}$	$\Phi_a \cdot \frac{\delta}{\epsilon^2}$	$\sigma_a \cdot \frac{\delta^2}{\epsilon^2}$	$\kappa_a \cdot \frac{\delta^2}{\epsilon^2}$	$\epsilon_a \cdot \frac{\delta^7}{\epsilon^2}$
1	1,747 565	0	1,747 565	0,264 047	0,048 612	(0,132 48)
8	13,980 52	11,648 238	2,332 28	0,260 956	0,043 471	0,030 57
27	47,184 26	42,296 636	4,887 62	0,260 994	0,043 647	(0,072 32)
64	111,844 2	104,238 28	7,605 9	0,260 993	0,043 640	0,036 90
125	218,445 6	206,866 34	11,579 3	0,260 993	0,043 642	(0,060 41)
216	377,472 0	361,499 44	15,974 6	0,260 993	0,043 642	0,038 79
$\infty$	—	—	—	0,260 993	0,043 642	0,039 58

zahlen jeweils für sich von unten oder oben her dem gleichen Grenzwert zustreben. Überraschend ist die Feststellung, daß für  $\sigma$  und  $\kappa$  dieser asymptotische Wert schon sehr rasch erreicht wird, während die  $\epsilon$ -Werte bedeutend langsamer konvergieren. Wir kommen also zu dem Schluß, daß man in allen praktisch vorkommenden Fällen mit den spezifischen Energiewerten des unendlich großen Kristalls  $\sigma_\infty$  und  $\kappa_\infty$  rechnen kann.

### § 3. Vergleich der verschiedenen Formen der Thomson-Gibbsschen Gleichung bezüglich ihrer Anwendung auf kleine Kristalldimensionen

Nach dem Ergebnis des ersten Abschnittes ist zu erwarten, daß die Thomson-Gibbssche Gleichung der Formel (5) auch für kleinste und kleine Kriställchen Gültigkeit hat. Zur Klärung dieser Frage berechnen wir den Dampfdruck des Kristalls mit der Kantenlänge  $a$  aus den Differentialquotienten  $\frac{d\Phi_a}{dN_a}$  und vergleichen diese Werte mit den statistischen Werten  $(\varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_a)$ . Die in Frage kommenden Gleichungen lauten:

$$k T \ln \frac{p_a}{p_\infty} = \frac{d\Phi_a}{dN_a} = \sigma_a \frac{dF_a}{dN_a} + F_a \frac{d\sigma_a}{dN_a} + \kappa_a \frac{dL_a}{dN_a} + L_a \frac{d\kappa_a}{dN_a} + E \frac{d\epsilon_a}{dN_a}, \quad (13a)$$

$$k T \ln \frac{p_a}{p_\infty} = \varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_a. \quad (13b)$$

Allerdings müssen wir hierbei noch  $\bar{\varphi}_a$  genauer fassen. Wenn wir diese Größe nur als mittlere Abtrennarbeit für eine Netzebene des Kristalls mit der Kantenlänge  $a$  definieren, so bedeutet das eigentlich, daß die Ablösung einer Netzebene ebenso wahrscheinlich ist, wie die Wiederentstehung der bereits abgelösten Netzebene. Offenbar ist es zutreffender, im Gleichgewicht die Wahrscheinlichkeit der Ablösung einer Netzebene gleich der Wahrscheinlichkeit der Bildung einer neuen Netzebene zu setzen. Dann müssen wir  $\bar{\varphi}_a$  als das Mittel der mittleren Abtrennungsarbeiten  $\varphi_a$  einer eigenen (zur Oberfläche des vollständigen Kristalls gehörigen) Netzebene und der mittleren Abtrennungsarbeit  ${}^\circ\bar{\varphi}_a$  einer aufgewachsenen Netzebene nehmen:

$$\bar{\varphi}_a = \frac{1}{2} (\varphi_a + {}^\circ\bar{\varphi}_a).$$

Gln. (13a) und (13b) gelten allgemein für Ionen und Moleküle. Ist die Berechnung jeweils für Ionen bzw. für Moleküle gemacht, so läßt sich die Umrechnung

<sup>7)</sup> Die eingeklammerten Werte sind nur nach der indirekten Methode berechnet, während die nicht eingeklammerten Werte noch durch die direkte Methode kontrolliert wurden.



Tabelle 2

Für Ionen				Für Moleküle	
$N_{ia}$	$\frac{\varphi_{ia}}{e^2} \cdot \frac{\delta}{e^2}$	$\frac{\varphi_{ia}}{e^2} \cdot \frac{\delta}{e^2}$	$\frac{\varphi_{ia}}{e^2} \cdot \frac{\delta}{e^2}$	$N_{ma}$	$\frac{\varphi_{ma}}{e^2} \cdot \frac{\delta}{e^2}$
8	1,6192	1,5915	1,6053	4	1,2106
27	1,6191	1,6761	1,6476		
64	1,6779	1,6764	1,6772	32	1,3543
125	1,6855	1,6975	1,6915		
216	1,7019	1,7015	1,7017	108	1,4034

der  $\varphi$ -Werte ineinander mit Hilfe der Beziehung  $\bar{\varphi}_m = 2\bar{\varphi}_i - 2\frac{e^2}{\delta}$  durchführen.

Eine Zusammenstellung der  $\bar{\varphi}$ -Werte gibt Tab. 2.

Wie weiter oben erwähnt wurde, ist die Differentiation der Größen  $\Phi_a$ ,  $\sigma_a$ ,  $\kappa_a$  und  $\varepsilon_a$  prinzipiell unstatthaft. Wenn wir aber nur Kriställchen mit geradzähligen  $N_{ia}$  berücksichtigen, was im Falle des Gleichgewichts mit einer NaCl-Moleküle enthaltenden Dampfphase das einzig Sinnvolle ist, können wir die diskreten Werte durch eine stetige Kurve verbinden, die wir graphisch bzw. numerisch differenzieren können, und die so erhaltenen Werte als Näherungslösung betrachten.

Es sei hier noch besonders betont, daß sich diese Betrachtung nicht nur auf Kriställchen kleiner Dimensionen beschränkt. Da wir jeweils Kriställchen der Kantenlänge  $a$  betrachten, der zu  $a$  gehörige  $N$ -Wert aber  $N_{ma} = \frac{1}{2} \left( \frac{2a}{\delta} \right)^3$  beträgt, rücken die in Abhängigkeit von  $N$  gegebenen Werte  $\Phi_a$ ,  $\sigma_a$ ,  $\kappa_a$  und  $\varepsilon_a$  immer weiter auseinander. Allerdings kann man in leicht zu übersehender Weise eine Formel für die die diskreten Werte von  $\Phi(a)$  verbindende Kurve angeben, da  $\sigma_a$ ,  $\kappa_a$  und  $\varepsilon_a$  für  $a > 4\delta$  als Konstante zu betrachten sind ( $\sigma_\infty$ ,  $\kappa_\infty$  und  $\varepsilon_\infty$ ) und für  $a < 4\delta$  in guter Näherung durch Exponentialfunktionen darstellbar sind (vgl. Tab. 1):

$$\Phi_{ma} = 6 a^2 \sigma_\infty (1 - e^{-\alpha a}) + 12 a \kappa_\infty (1 - e^{-\beta a}) + 8 \varepsilon_\infty (1 - e^{-\gamma a})$$

mit den drei Parametern  $\alpha = 8,87$ ,  $\beta = 5,54$ ,  $\gamma = 1,44$ .

Die daraus berechneten Werte des Differentialquotienten sind in Spalte 3 der Tabelle 3 den nach der statistischen Formel bestimmten Größen (Spalte 1), die als die exakten Werte anzusehen sind, gegenüber gestellt. Gleichzeitig ist in Spalte 4 der Näherungswert angeführt, den man erhält, wenn man in Gl. (13a) nur den Ausdruck  $\sigma_a \cdot \frac{dF_a}{dN_{ma}}$  berücksichtigt und außerdem an Stelle des Wertes  $\sigma_a$  den Wert  $\sigma_\infty$  setzt. In Spalte 5 ist das Resultat durch Hinzuziehung des Gliedes  $\kappa_\infty \frac{dL_a}{dN_{ma}}$  vervollständigt.

Aus dem Vergleich der Werte der Tabelle 3 ersieht man, daß die Annäherung an das statistisch formulierte Gleichgewicht für fast alle Ausdrücke verschiedenen Näherungsgrades der Thomson-Gibbs'schen Gleichung ziemlich gut ist. Bemerkenswerterweise stimmen die Werte aus der thermodynamischen Formel (Spalte 3) noch näher mit denjenigen der statistischen Formel überein, wenn man darin nur die mittlere Abtrennarbeit einer über dem würfelförmigen Kriställchen aufgewachsenen neuen Netzebene berücksichtigt (s. Spalte 2). Diese

Tabelle 3

$N_{ma}$	$(\varphi_{1/2} - \varphi_a) \frac{\delta}{e^2}$	$(\varphi_{1/2} - \varphi_a) \frac{\delta}{e^2}$	$\frac{d\Phi_a}{dN_{ma}} \frac{\delta}{e^2}$	$\sigma_{\infty} \frac{dF_a}{dN_{ma}} \frac{\delta}{e^2}$	$\left\{ \sigma_{\infty} \frac{dF_a}{dN_{ma}} + \infty \frac{dL_a}{dN_{ma}} \right\} \frac{\delta}{e^2}$
4	0,2845	0,3121	0,314	0,261	0,305
32	0,1408	0,1423	0,142	0,131	0,141
108	0,0915	0,0921	0,092	0,087	0,092

Übereinstimmung ist kein Zufall, denn man begeht offenbar in beiden Fällen einen Fehler der gleichen Art. Den Hauptanteil der thermodynamischen Gleichung liefert ja die Oberflächenenergie, welche als Abtrennarbeit des Kristallwürfelchens vom angrenzenden Halbgitter definiert ist.

Somit steht der Verwendung der Thomson-Gibbsschen Gleichung bis zu sehr kleinen Kristalldimensionen nichts im Wege. Voraussetzung ist, daß man die zwischen den Kristallbausteinen wirksamen Kräfte kennt. Für kleinste Kriställchen ist die Gleichung allerdings nicht mehr exakt.

## Anhang

## Hilftabellen zur Berechnung der Gitterpotentialen nach der Madelung-Methode

Zur Berechnung der elektrostatischen Potentiale alternierender Ionenketten können folgende Tabellen bei größerem Anspruch auf Rechengenauigkeit mit Nutzen verwandt werden:

Tabelle 4

Werte der Hankelschen Funktion  $K_0(x)^{*)}$  für das Argument  $x = \pi \sqrt{l^2 + m^2}$

$l^2 + m^2$	$K_0(\pi \sqrt{l^2 + m^2})$	$l^2 + m^2$	$K_0(\pi \sqrt{l^2 + m^2})$
1	0,029 508 68	13	0,000 004 48
2	0,006 817 43	16	0,000 001 22
4	0,000 916 59	17	0,000 000 82
5	0,000 413 68	18	0,000 000 55
8	0,000 057 40	20	0,000 000 26
9	0,000 032 53	25	0,000 000 05
10	0,000 019 04	26	0,000 000 04

Tabelle 5

Potential einer alternierenden Ionenkette mit dem Ionenabstand 1, berechnet für einen Aufpunkt, dessen senkrecht zur Kettenachse gemessene Entfernung von einer positiven Ladung  $\sqrt{l^2 + m^2}$  beträgt<sup>\*)</sup>

$l^2 + m^2$	$\varphi_K(\sqrt{l^2 + m^2})$	$l^2 + m^2$	$\varphi_K(\sqrt{l^2 + m^2})$
1	0,118 165 0 <sub>5</sub>	13	0,000 017 9
2	0,027 271 9	16	0,000 004 9
4	0,003 666 3	17	0,000 003 3
5	0,001 654 7	18	0,000 002 2
8	0,000 229 6	20	0,000 001 0 <sub>5</sub>
9	0,000 130 2	25	0,000 000 2
10	0,000 076 2	26	0,000 000 1 <sub>5</sub>

<sup>\*)</sup> Bei Jahnke und Emde, Funktionentafeln, bezeichnet als  $\frac{i\pi}{2} H_0^{(1)}(ix)$ .

<sup>\*)</sup> E. Madelung, Physik. Z. 19, 524 (1918).

Die Werte der Tab. 4 sind aus den entsprechenden Potenzreihen oder halbkonvergenten Entwicklungen gewonnen. Diese Rechenarbeit wurde von uns unternommen, da sich durch den Vergleich unserer Zahlen mit den in der Literatur angegebenen Werten gewisse Diskrepanzen ergeben hatten.

Wir erhalten z. B. mit Hilfe unserer Tabellen für die spezifische Kantenenergie eines unendlich großen Kristalls vom Steinsalztyp

$$\kappa_{\infty} = 0,043\,642 \cdot \frac{e^2}{\delta^2}.$$

Es zeigt sich dagegen, daß der von Born und Stern [4] angegebene Wert

$$\kappa_{\infty} = 0,043\,73 \cdot \frac{e^2}{\delta^2}$$

herauskommt, wenn man die entsprechenden Werte der Hankelschen Funktion aus den Jahnke-Emde-Tabellen linear interpoliert.

Für die Madelung-Konstante des NaCl-Typs wurde von uns gefunden:

$$\alpha = 1,747\,565.$$

Dieser Wert wurde zur Sicherheit unter Benutzung des Verfahrens von P. P. Ewald<sup>10)</sup> noch einmal genau bestätigt.

Der bisher als der genaueste angesehene Wert von O. Emersleben<sup>11)</sup> lautet dagegen

$$\alpha = 1,747\,557\,8,$$

enthält also bereits eine Ungenauigkeit in der drittletzten Dezimale.

Zum Schluß sei an dieser Stelle Herrn Dr. H. Flaschka und Fräulein Dr. A. Wurster für die uns erwiesene Hilfe bei einigen Rechnungen gedankt.

<sup>10)</sup> P. P. Ewald, Ann. Physik **64**, 253 (1921).

<sup>11)</sup> O. Emersleben, Physik. Z. **24**, 73 (1923).

(Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie.)

(Bei der Redaktion eingegangen am 26. Februar 1947.)

**Untersuchungen  
an Antimon-Einkristallen im transversalen Magnetfeld<sup>1)</sup>**  
(Elektrischer und thermischer Widerstand; Thermokraft)

**Von Konrad Rausch**

(Mit 21 Abbildungen)

**Inhaltsübersicht**

Der Einfluß magnetischer Felder auf den elektrischen Widerstand von Sb-Kristallen wurde bisher nur von de Haas<sup>2)</sup> untersucht. Im folgenden wird die relative Änderung des el. und thermischen Widerstandes in transversalen Magnetfeldern bis 12 kOe in Abhängigkeit von deren Richtung und Stärke bei  $-183^{\circ}$  und  $-195^{\circ}$  C gemessen, die Kohlersche Beziehung geprüft, sowie Gitter- und Elektronenleitung für Wärme berechnet. Die differentielle Thermokraft von Sb/Konstantan und von  $Sb_{\perp}/Sb_{\parallel}$  zwischen  $-194^{\circ}$  und  $+25^{\circ}$  C für  $H=0$  und ihre Änderungen mit  $H$  bei tiefen Temperaturen werden gemessen.

**1. Die Kristallstäbe**

Die nahezu kreiszylindrischen Stäbe (5 bis 9 cm lang, 3 bis 4 mm  $\varnothing$ ) wurden teils von H.-D. Erfling, teils vom Verfasser nach dem Verfahren von Hasler<sup>3)</sup> aus „Antimon Kahlbaum-Special. Normalmetall für die internationale Temperaturskala“ gezüchtet.

Antimon kristallisiert wie Wismut rhomboedrisch. Je nach Lage der kristallographischen Hauptachse  $z$  zur Längsachse eines Stäbchens unterscheiden wir zwei Hauptkristalltypen „ $P$ “ und „ $S$ “. Bei  $P$ -Kristallen liegt die  $z$ -Achse  $\parallel$ , bei  $S$ -Kristallen  $\perp$  Stabachse. Je nachdem eine Seite des Basisdreiecks ( $x$ -Achse)  $\parallel$  oder  $\perp$  Stabachse liegt, werden die  $S$ -Kristalle mit „ $S_{\parallel}$ “ oder „ $S_{\perp}$ “ bezeichnet.

Diese ausgezeichneten Lagen sind bei den gezüchteten Stäbchen nur bis auf Abweichungen erreicht worden, die aus Tab. 1 Spalte 2 und 3 zu ersehen sind. Sie sind so klein, daß sie unberücksichtigt blieben.

**2. Versuchsanordnung**

Zur Messung hingen die Stäbe in einem früher<sup>4)</sup> <sup>5)</sup> beschriebenen „ $\lambda$ -Apparat“ (Form IV) am Haltersockel, an dem sie ebenso wie an die Heizspule mit Wood-Metall angelötet waren. Zwei mit Zinn an die Proben gelötete Konstantan-Manganin-Thermoelemente, die aus einem früher geeichten Drahtvorrat<sup>6)</sup> stammten, begrenzten die Meßstrecke  $l$ , deren Länge ( $2\frac{1}{2}$  bis 3 cm) mit einem Stechzirkel auf 0,1 bis 0,2 mm genau abgegriffen wurde. Nur beim leichtbrüchigen  $P_{\perp}$ -Kristall ersetzte man den kupfernen Heizspulenkern durch einen aus Reinaluminium,

<sup>1)</sup> Nach der Dissertation des Verfassers unter gleichem Titel. Marburg (D 4). 1944.

<sup>2)</sup> W. J. de Haas, *Natuurk. Afd. Versl. Acad. Wet. Amsterdam* **22**, 1110 (1913/14).

<sup>3)</sup> M. F. Hasler, *Rev. sci. Instrum.* **4**, 656 (1933).

<sup>4)</sup> E. Grüneisen u. H. Adenstedt, *Ann. Physik* **31**, 714 (1938).

<sup>5)</sup> E. Grüneisen u. H.-D. Erfling, *Ann. Physik* **38**, 399 (1940).

<sup>6)</sup> E. Grüneisen u. H. Reddemann, *Ann. Physik* **20**, 843 (1934).

alle Lötungen durch Klemmungen, weshalb sich die hier 1,6 cm lange Meßstrecke nur auf  $\frac{1}{2}$  mm genau bestimmen ließ. Der mittlere Querschnitt  $q$  der Proben wurde aus ihrer Wägung berechnet und mittels Meßuhr kontrolliert.

Der elektrische Widerstand  $R$  der Meßstrecke wurde wie früher<sup>7)</sup> mit einem Normal von  $10^{-8}\Omega$  verglichen; die Manganindrähtchen der Thermoelemente dienten dabei als Potentialsonden.

Der spezifische Wärmewiderstand  $w$  ergab sich nach der Methode des stationären Wärmestromes<sup>8) 9)</sup>, unter Vernachlässigung der Ausstrahlungsverluste der Heizspule, die nur einige  $\frac{1}{100}$  der zugeführten Heizleistung betrugen. Es gilt  $w = 1/\lambda = \frac{q \cdot \Delta t}{I \cdot N}$ ;  $\lambda$  Wärmeleitfähigkeit,  $\Delta t$  die aus den Thermospannungen folgende Temperaturdifferenz,  $N$  Leistung der Heizspule in Watt.

Die differentielle Thermokraft  $e$  gegen Konstantan oder Manganin ließ sich aus der  $w$ -Messung mitberechnen<sup>9)</sup>.

Für die Messungen im Magnetfeld stand ein wassergekühlter, drehbarer Elektromagnet (Kohl, Chemnitz) zur Verfügung. Die Stirnflächen der Polschuhe hatten 5 cm  $\varnothing$  und 2,6 cm Abstand voneinander. Wiederholte Eichung stimmte mit früheren überein.

**3. Widerstandsverhältnis, spez. el. Widerstand  $\varrho$  und dessen Temperaturkoeffizient  $\alpha$**  gehen aus Tab. 1 hervor. Die niedrigen Werte von  $r_t = R_t/R_0$  für  $-183^\circ$  und  $-194^\circ\text{C}$  beweisen nach Matthiessen die hohe Reinheit unserer Proben<sup>10)</sup>. Mit den  $r$ -Werten von Bridgman ist die Übereinstimmung befriedigend. Schlechter

Tabelle 1  
Orientierung ( $\varphi = \angle$  [Stab., z-Achse];  $\psi = \angle$  [Stab., x-Achse]),  
Widerstandsverhältnis  $r_t$ , spez. elektr. Widerstand  $\varrho$  und  
Temperaturkoeffizient  $\alpha = \frac{R_t - R_0}{R_0 \cdot t}$ .

Kristall	$\varphi$	$\psi$	$r_{-183^\circ}$	$r_{-194^\circ}$	$\varrho \cdot 10^5$ [ $\Omega \text{ cm}$ ] bei $0^\circ\text{C}$	Temp.-Koeffiz. zwischen $\alpha \cdot 10^3$	Autor
$P_I$	$1,5^\circ$	—	0,220	0,181	2,626	$-20^\circ \text{ u. } 0^\circ$ $0^\circ \text{ u. } +18^\circ$	4,79 5,35 Rausch
$S_{\perp x}$	$86,3^\circ$	$88,0^\circ$	0,227	0,188			
$S_{\parallel x}$	$88,1^\circ$	$2,8^\circ$	0,229	0,189 <sub>s</sub>			
$S_{\perp y}$	$85,0^\circ$	$87,8^\circ$	0,228	0,187	3,711		
$S_{\parallel y}$	$89,0^\circ$	?	0,226	0,184 <sub>s</sub>	3,601	$0^\circ \text{ u. } +18^\circ$	4,86
P-Typ	$7^\circ$				2,934	$0^\circ \text{ u. } +100^\circ$	5,72
S-Typ	$83^\circ$				3,876	$0^\circ \text{ u. } +100^\circ$	4,95
P-Typ	$0^\circ$		0,2269*)		2,923		Bridgman
S-Typ	$90^\circ$		0,2251*)		3,866		1929 <sup>12)</sup> 1933 <sup>13)</sup>

\*) bei  $-182,8^\circ\text{C}$ .

<sup>7)</sup> E. Grüneisen u. J. Gieleßen, Ann. Physik **26**, 449 (1936).

<sup>8)</sup> E. Grüneisen u. E. Goens, Z. Physik **44**, 615 (1927).

<sup>9)</sup> E. Grüneisen u. J. Gieleßen, Ann. Physik **27**, 243 (1936).

<sup>10)</sup> Sie sind kleiner als die von Meißner und Voigt<sup>11)</sup> für ideal reines, polykristallines Sb extrapolierten.

<sup>11)</sup> W. Meißner u. B. Voigt, Ann. Physik **7**, 892 (1930).

<sup>12)</sup> P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Soc. **63**, 351 (1929).

<sup>13)</sup> P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Soc. **68**, 95 (1933).

ist sie bei den  $\varrho$ -Werten, was von der Schwierigkeit der Dimensionsmessungen her-rühren kann (vergl. Diss.).

Berücksichtigt man, daß der Temperaturkoeffizient  $\alpha$  mit steigender Tempera-tur zunimmt (vergl. de Haas<sup>17)</sup>), so stimmen die eigenen Werte mit denen Bridg-mans<sup>18)</sup> gut überein.

Aus den  $\varrho$ - und  $\alpha$ -Werten von  $P_I$  und  $S_{II}$  folgt bei  $0^\circ\text{C}$   $\varrho_{||}/\varrho_{\perp} = 0,730$ , während Bridgman für dieses Verhältnis  $0,756^{18)}$  und  $0,758^{18)}$  angibt. Für ideal polykristallines Sb geben die Formeln von W. Voigt<sup>14)</sup>, S. 959) und Bridgman<sup>15)</sup>, S. 322]  $\varrho_0 = 3,204 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ ; und zwischen  $0^\circ$  und  $+18^\circ\text{C}$   $\alpha = 0,00506$ .

#### 4. Elektrischer Widerstand im Magnetfeld

Im transversalen Magnetfeld  $H$  wachse der elektrische Widerstand  $R_{H=0}$  bei  $0^\circ\text{C}$  um  $\Delta R$ . In Abb. 1 bis 3 ist das Verhältnis  $\Delta R/R_{H=0} = \Delta\varrho/\varrho_{H=0}$  als Funktion der Feldrichtung  $\theta$  für eine volle Umdrehung des Feldes  $10,1\text{ kOe}$  aufgetragen.

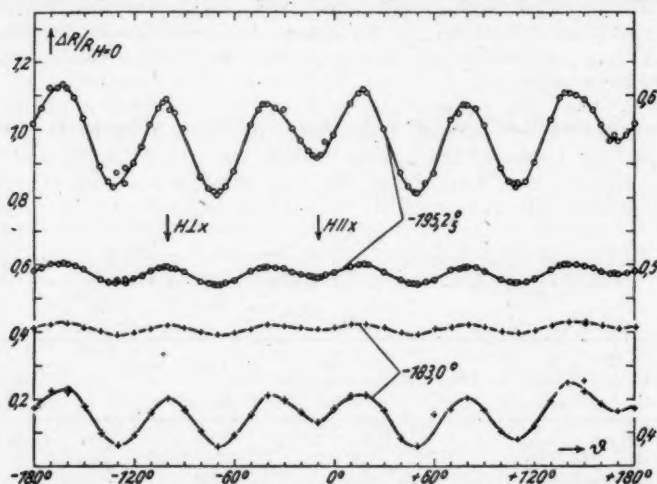


Abb. 1. Relative elektrische Widerstandsänderung von  $P_I$  bei  $H = 10,1\text{ kOe}$  und  $-183,0^\circ$  bzw.  $-195,2^\circ\text{C}$ . (Linke Ordinate gilt für mittlere, rechte für äußere Kurven; 1:5)

Bei  $P_I$  (Abb. 1) treten wie bei  $\text{Bi}^{16)}$   $^{17)}$   $^{18)}$ , nur etwa hundertmal schwächer, sechs Perioden von  $60^\circ$  entsprechend der Kristallsymmetrie auf. Maxima oder Minima liegen bei  $H \perp x$  oder  $H \parallel x$ . Ihr verschiedenes Ausmaß läßt auf nicht ganz exakte Montierung des Stäbchens schließen.

Auch bei  $S_{II}^{\perp x}$  (Abb. 2) entsprechen die Widerstandsänderungen der zweizäh-ligen Kristallsymmetrie, wie bei  $\text{Bi}-S^{\perp x}$ <sup>17)</sup>: Maxima bei  $H \perp z$ , Minima bei  $H \parallel z$ .

<sup>14)</sup> W. Voigt, Kristallphysik. Teubner, Leipzig 1910. Hdb. [Physik XIII, S. 12. Springer, Berlin 1928.

<sup>15)</sup> P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Soc. **60**, 322 (1925). Hdb. Physik XIII, S. 12. Springer, Berlin 1928. — <sup>16)</sup> P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 401 (1928).

<sup>17)</sup> O. Stierstadt, Z. Physik **85**, 310 (1933).

<sup>18)</sup> G. W. C. Kaye, Proc. Roy. Soc. London **170**, 561 (1939).

<sup>19)</sup> L. Schubnikow u. W. J. de Haas, Commun. phys. Lab. Univ. Leiden 207c.



Die Nebenspaltebenen haben bei den angewandten Feldstärken noch keinen Einfluß (vgl. dagegen Bi [17], Fig. 7]). Beobachtungen an  $S_{14}^{\perp x}$  ergaben dasselbe Bild.

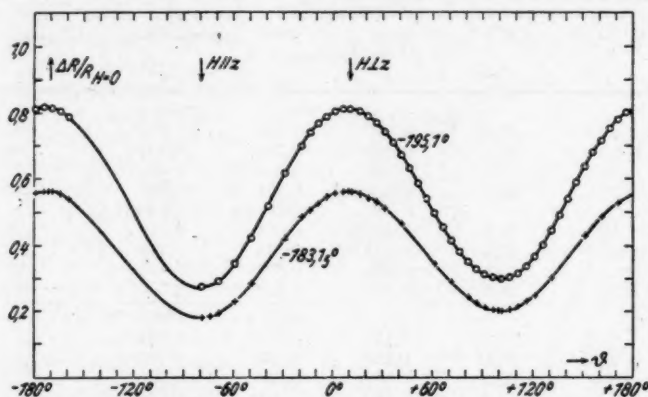


Abb. 2. Relative elektrische Widerstandsänderung von  $S_{14}^{\perp x}$  bei  $H = 10,1$  kOe und  $-183,1^\circ$  bzw.  $-195,1^\circ$  C. Drehung von  $H$  in  $xz$ -Ebene

Bei  $S_{10}^{\parallel z}$  (Abb. 3) sind die zwei Perioden von  $180^\circ$  nicht mehr in sich symmetrisch; die Winkel zwischen einem Minimum und den benachbarten Maxima betragen  $80^\circ$  und  $100^\circ$ . Der Grund hierfür liegt darin, daß in der Drehebene von

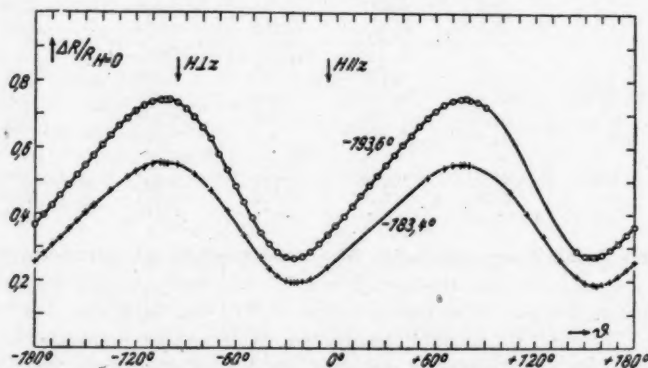


Abb. 3. Relative elektrische Widerstandsänderung von  $S_{10}^{\parallel z}$  bei  $H = 10,1$  kOe und  $-183,4^\circ$  bzw.  $-193,6^\circ$  C. Drehung von  $H$  in  $yz$ -Ebene.

$H$  ( $yz$ -Ebene) der Kristall zur  $z$ -Achse unsymmetrisch ist. Die Minima fallen nahezu in die Richtung der Nebenspaltebenen. Ähnlich bei Bi (Stierstadt [17], Fig. 10)). Ein Unterschied zwischen Sb und Bi besteht darin, daß bei Sb die  $z$ -Achse im flachen, bei Bi im steilen Anstieg der verzerrten Sinuskurven liegt.

Tabelle 2  
Änderung des elektrischen Widerstands im Magnetfeld  
( $\Delta R/R_{H=0}$  = mittlere relative Widerstandszunahme)

	$H$ [kOe]	$H/r$	$\Delta R/R_{H=0}$ max   min $H$ -Wirkung		$\Delta R/R_{H=0}$	$\Delta R_{\max} : \Delta R_{\min}$
1	2	3	4	5	6	7
$P_I$	$t = -195,4^\circ; r = 0,1763$					
	3,43	19,4	0,105	0,105	0,105	1,00
	6,75	38,3	0,309	0,295	0,302	1,05
	10,1	57,3	0,598	0,542	0,570	1,10
	12,1	68,6	0,811	0,721	0,766	1,13
	$t = -183,0^\circ; r = 0,2204$					
	3,43	15,5	0,076	0,076	0,076	1,00
	6,75	30,6	0,221	0,214	0,218	1,03
	10,1	45,9	0,421	0,392	0,407	1,07
	12,1	54,8	0,568	0,532	0,550	1,07
$S^{\perp}_{14}$	$t = -195,1^\circ; r = 0,1826$					
	3,43	18,8	0,152	0,056	0,104	2,71
	6,75	37,0	0,433	0,162	0,298	2,67
	10,1	55,3	0,812	0,299	0,556	2,72
	12,1	66,3	1,112	0,410	0,761	2,71
	$t = -183,1^\circ; r = 0,2274$					
	3,43	15,1	0,098	0,033	0,066	2,97
	6,75	29,7	0,293	0,104	0,199	2,82
	10,1	44,4	0,560	0,203	0,382	2,76
	11,8	51,9	0,729	0,266	0,498	2,74
$S^{\perp}_9$	$t = -183,0^\circ; r = 0,2270$					
	3,43	15,1	0,105	0,046	0,076	2,28
	6,75	29,7	0,310	0,122	0,216	2,54
	10,1	44,5	0,584	0,231	0,408	2,53
	11,4	50,2	0,724	0,283	0,504	2,56
$S^{\parallel}_{10}$	$t = -194,0^\circ; r = 0,1895$					
	3,43	18,1	0,149	0,057	0,103	2,61
	6,75	35,6	0,404	0,148	0,276	2,73
	10,1	53,3	0,740	0,266	0,503	2,78
	12,1	64,9	1,014	0,367	0,691	2,76
	$t = -182,9^\circ; r = 0,230$					
	5,65	24,6	0,225	0,076	0,151	2,96
	10,1	43,9	0,548	0,193	0,371	2,84
	12,1	52,7	0,750	0,270	0,510	2,78

### 5. Die Zunahme der elektrischen Widerstandsänderung mit steigendem H

bei den Temperaturen  $t$  des flüssigen  $O_2$  und  $N_2$  ist in Spalte 4 und 5 der Tabelle 2 für die Richtungen maximaler und minimaler  $H$ -Wirkung angegeben. Aus Spalte 6 erkennt man, wie die azimuthal gemittelten Widerstandsänderungen  $\Delta R/R_{H=0}$  mit wachsender Feldstärke und sinkender Temperatur zunehmen. Sie stimmen für  $P$ - und  $S$ -Kristalle auffallend gut überein, was bei Bi nicht gefunden wurde <sup>7) 16) 17) 18) 19)</sup>. Spalte 7 zeigt, daß das Verhältnis der extremen Widerstandsänderungen  $\Delta R_{\max} : \Delta R_{\min}$  bei  $S^{\perp x}$ - und  $S^{\parallel x}$ -Kristallen ungefähr gleich groß, aber wesentlich größer als beim  $P$ -Kristall ist, wie auch aus Abb. 1 bis 4 hervorgeht.

Nach Kohler<sup>20)</sup> sollen sich alle relativen Widerstandsänderungen an verschiedenen reinen Kristallen und bei verschiedenen Temperaturen, aber für eine be-

<sup>20)</sup> M. Kohler, Ann. Physik **32**, 211 (1938).

stimmte Feldrichtung durch die gleiche, nur von  $H/q_t, H=0$  abhängige Funktion darstellen lassen:

$$\Delta R/R_{H=0} = \Psi(H/q_t, H=0).$$

Wegen der fast gleichen Reinheit der  $S$ -Kristalle können wir ihre  $q_0$  als gleich ansehen, also  $H/q_t, H=0$  mit  $q_0$  multiplizieren und durch  $H/r$  ersetzen. Kohlers Beziehung wird innerhalb des untersuchten Bereiches von Feldstärke und Temperatur durch Abb. 4 bestätigt, in der die maximalen und minimalen Widerstandsänderungen der  $P$ - und  $S$ -Kristalle als Funktion von  $H/r$  aufgetragen sind.

Die Beobachtungen an  $P_1$  bei verschiedenem  $t$  fallen ziemlich gut auf je eine Kurve (beide inneren).

Auf den äußeren Kurven sind die für beide  $S$ -Kristalltypen in verschiedene Richtungen fallenden maximalen und minimalen  $\Delta R/R_{H=0}$  aufgetragen. Es ist bemerkenswert, daß sie besser zusammenfallen als die Werte für gleiche Feldrichtungen, für die Kohlers Beziehung gelten sollte.

Versuche,  $\Delta R/R_{H=0}$  durch ein Polynom mit geraden Potenzen oder durch eine von Kaye<sup>19)</sup> vorgeschlagene, für Bi geltende Formel wiederzugeben, mißlingen. Dagegen führte der Ansatz

$$\Delta R/R_{H=0} = k \cdot (H/r)^n$$

zum Ziele. Die Konstanten  $k$  und  $n$  nehmen für die einzelnen Kurven folgende Werte an ( $H$  in kOe):

für	$P_{\max}$	$P_{\min}$	$S_{\max}$	$S_{\min}$
$n$	= 1,58	1,54	1,59	1,56
$k \cdot 10^3$	= 0,99	1,08	1,38	0,58

Also erfolgt der Anstieg für  $P$ - und  $S$ -Kristalle langsamer als proportional  $H^2$ , in den Richtungen maximaler und minimaler  $H$ -Wirkung aber mit fast der gleichen Potenz von  $H/r$ .

In dem von R. Schulze<sup>21)</sup> veröffentlichten „reduzierten Kohler-Diagramm“ würde die Kurve für Sb oberhalb aller Kurven der dort nach Justi und Mitarbei-

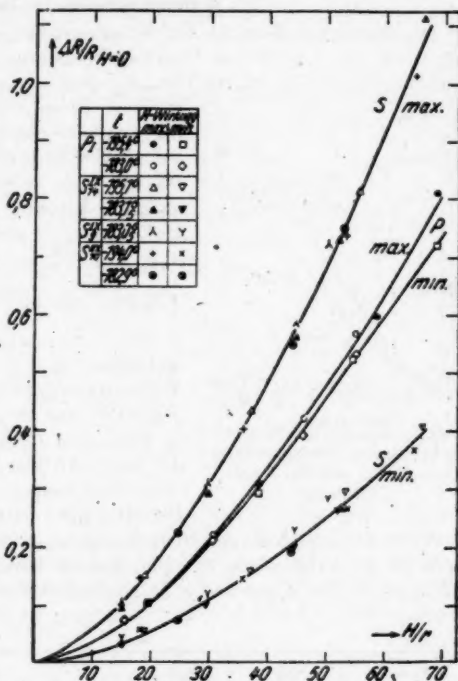


Abb. 4. Kohlersche Beziehung

<sup>21)</sup> Reinhart Schulze, Physik. Z. 42, 305 (1941).

tern eingetragenen großen Zahl von Metallen verlaufen und nur unter der von B (nicht eingetragen) bleiben (vgl. Abb. 11 der Diss.).

### 6. Wärmewiderstand im Magnetfeld

Der stationäre Zustand der Wärmeströmung stellte sich nach Veränderung der Werte von zugeführter Leistung, Feldstärke und Temperatur erst nach etwa zwei Stunden wieder ein. Die Versuchsreihen erstreckten sich deshalb über  $1\frac{1}{2}$  Tage, während deren sich die Badflüssigkeit erwärmte. Die zur Umrechnung der  $w$ -Werte (vergl. Tab. 4) auf gleiche Temperatur nötigen Gradienten  $dw/dt$  ergaben sich zwischen  $-183^\circ$  und  $-195^\circ\text{C}$  annähernd konstant und unabhängig von  $H$  (bis 10,1 kOe) zu:

für	$P_I$	$S_{14}^{\perp}$	$S_{10}^{\parallel}$
$dw/dt =$	0,0165	0,0217	0,0227 cm/Watt.

Im transversalen Feld ändere sich der Wärmewiderstand  $w_{H=0}$  bei  $t^\circ\text{C}$  um  $\Delta w$ . Die relative Wärmewiderstandsänderung  $\Delta w/w_{H=0}$  wird als Funktion von  $\vartheta$  und  $H$  für obige Temperaturen in Abb. 5 bis 9 dargestellt. Sie ist viel kleiner als die des elektrischen Widerstands.

Schwankungen von  $w$  mit der Feldrichtung bei  $H = 10,1\text{ kOe}$  treten bei  $P_I$  zwischen  $-182^\circ$  und  $-194^\circ\text{C}$  nur innerhalb der Meßgenauigkeit auf. Bei den  $S$ -Kristallen betragen sie 5 bis 6% (Abb. 6 und 8). Die Kurven haben die gleiche Form wie die für  $\Delta R/R_{H=0}$  in Abb. 2 und 3. Ein „Umkehr effekt“ wie bei Bi<sup>7)</sup> wird nicht beobachtet.

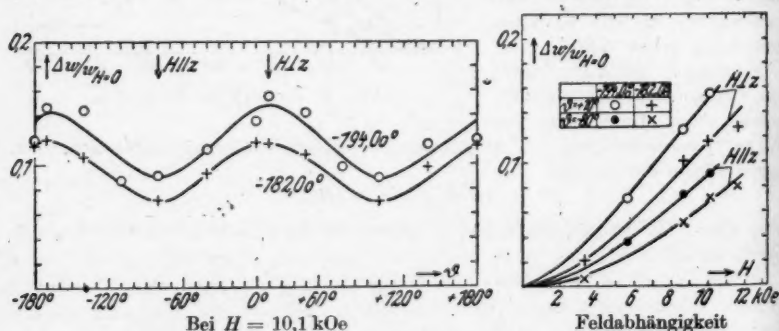


Abb. 6 u. 7. Relative Wärmewiderstandsänderung von  $S_{14}^{\perp}$

Die Feldabhängigkeit wird für  $P_I$  bei einer mittleren Feldrichtung ( $\vartheta = 0^\circ$ , Abb. 1) durch Abb. 5, für  $S_{14}^{\perp}$  und  $S_{10}^{\parallel}$  für die Richtungen maximaler und minimaler  $H$ -Wirkung durch Abb. 7 und 9 wiedergegeben. Die relative  $w$ -Änderung nimmt langsamer als proportional  $H^2$  zu. Ein Konstantwerden bei hohen Feldern deutet sich bei keinem der Kristalle an.

### 7. Wiedemann-Franz-Lorenzsches Gesetz und Gitterleitung

Der mittlere relative Wärmewiderstandszuwachs durch ein bestimmtes Magnetfeld ist für  $P_I$  größer als für die  $S$ -Kristalle (Abb. 5 bis 9), während der mittlere relative elektrische Widerstandszuwachs für beide Kristalltypen gleich groß ist (Abb. 4, Tab. 2). Das kann durch die größere Gitterleitung  $\lambda_g$  der  $S$ -Kristalle kommen (s. S. 199). Denn setzt man

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_g \quad (\lambda_g = \text{Wärmeleitfähigkeit durch die Elektronen}) \quad (1)$$

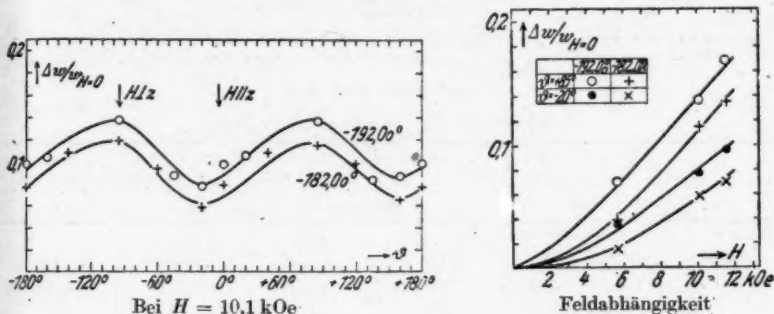


Abb. 8 u. 9. Relative Wärmewiderstandsänderung von  $S_{10}^{\parallel x}$

und nimmt  $\lambda_g$  als vom Magnetfeld unabhängig an, also  $\Delta\lambda = \Delta\lambda_e$  (vgl. <sup>23)</sup>), so ändert sich  $\lambda$  bzw.  $w$  relativ um so weniger, je größer  $\lambda_g$  ist. Die Voraussetzung  $\Delta\lambda = \Delta\lambda_e$  wird dadurch gestützt, daß  $\Delta\lambda$  einigermaßen proportional zu  $\Delta\kappa$  ( $\kappa = 1/\rho$ ) ist (Tab. 3), wie es nach dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz zu erwarten wäre. Diese Proportionalität erstreckt sich aber nicht auf  $\lambda$  und  $\kappa$  (oder  $w$  und  $\rho$ )

Tabelle 3  
Proportionalität zwischen  $\Delta\lambda$  [Watt · cm<sup>-1</sup> · grad<sup>-1</sup>] und  $\Delta\kappa$  [Ω<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>]

H kOe	$P_I$			$S_{14}^{\perp x}$				$S_{10}^{\parallel x}$			
	$-\Delta\kappa \cdot 10^{-4}$		$-\Delta\lambda \cdot 10^3$	$-\Delta\kappa \cdot 10^{-4}$		$-\Delta\lambda \cdot 10^3$		$-\Delta\kappa \cdot 10^{-4}$		$-\Delta\lambda \cdot 10^3$	
	max	min		max	min	max	min	max	min	max	min
	H-Wirkung			H-Wirkung				H-Wirkung			
	$t = -182,0^\circ$			$t = -182,0^\circ$				$t = -182,0^\circ$			
3,43	—	—	—	0,9	0,3	1,0	0,4	—	—	—	—
5,65	2,5	2,4	2,7	—	—	—	—	2,1	0,8	1,6	0,6
8,7	—	—	—	3,4	1,5	4,3	2,3	—	—	—	—
10,1	4,9	4,7	5,8	4,0	1,8	4,8	3,0	4,1	1,9	4,7	2,5
11,6	5,8	5,5	6,9	4,5	2,2	5,3	3,5	4,7	2,2	5,4	2,9
	$t = -193,7^\circ$			$t = -194,0^\circ$				$t = -192,0^\circ$			
3,43	1,9	1,9	1,9	—	—	—	—	—	—	—	—
5,65	—	—	—	3,5	1,5	3,5	1,9	3,2	1,4	3,0	1,3
6,75	4,7	4,6	5,1	—	—	—	—	—	—	—	—
8,7	—	—	—	5,4	2,7	5,9	3,7	—	—	—	—
10,1	7,6	7,1	7,7	6,3	3,2	6,9	4,3	5,7	2,8	6,6	3,3
11,6	8,8	8,1	8,7	—	—	—	—	6,5	3,7	7,1	4,1

<sup>23)</sup> H. Reddemann, Ann. Physik 20, 441 (1934).

selbst (vgl. Tabelle 4). Daß die Zahlwerte von  $\Delta\lambda$  und  $\Delta x$ , abgesehen von den Zehnerpotenzen, fast übereinstimmen, ist Zufall.

$\lambda_g$  und  $\lambda_e$  lassen sich durch Extrapolation der  $(\lambda, H)$ -Kurven nach  $H = \infty$  wegen der ungenügenden Stärke der Felder nicht bestimmen. Es wurde deshalb das folgende Verfahren benutzt.

Trägt man  $w$  als Funktion von  $\varrho/T$  auf, so verschieben sich die Meßpunkte längs einer Geraden oder Kurve, die in dem Punkt  $H = 0$  etwa die Steigung

Tabelle 4

Wärmewiderstand  $w$  und Wärmeleitvermögen  $\lambda$  als Funktion von  $\varrho/T$ ; auf Elektronenleitung beruhender Anteil  $\lambda_e$  des Gesamtwärmeleit-

vermögens und  $w_e = \frac{1}{\lambda_e}$ .

Einheit für die Leistung ist 1 Watt

$H$ kOe	$\varrho/T \cdot 10^8$		$w$		$\lambda$		$\lambda_e$		$w_e$	
	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min
$H$ -Wirkung										
$P_1$	$T = 91,2^\circ \text{ abs.}$									
	0	6,45		2,232		0,448		0,265		3,77
	5,65	7,56	7,50	2,376		0,421		0,238		4,20
	10,1	9,07	8,90	2,562		0,390		0,207		4,83
	11,6	9,76	9,56	2,639		0,379		0,196		5,10
	$T = 79,5^\circ \text{ abs.}$									
	0	6,08		2,039		0,490		0,297		3,37
	3,43	6,69	6,69	2,124		0,471		0,278		3,60
	6,75	7,88	7,80	2,277		0,439		0,246		4,07
	10,1	9,58	9,25	2,419		0,413		0,220		4,55
	11,6	10,53	10,00	2,479		0,403		0,210		4,76
$S_{14}^{\perp x}$	$T = 91,2^\circ \text{ abs.}$									
	0	9,43		2,184		0,458		0,178		5,62
	3,43	10,29	9,71	2,233	2,201	0,448	0,454	0,168	0,174	5,95
	8,7	13,45	10,88	2,407	2,298	0,415	0,435	0,135	0,155	7,41
	10,1	14,49	11,23	2,437	2,337	0,410	0,428	0,130	0,148	7,69
	11,6	15,53	11,64	2,467	2,363	0,405	0,423	0,125	0,143	8,00
	$T = 79,2^\circ \text{ abs.}$									
	0	8,75		1,924		0,520		0,195		5,13
	5,65	11,60	9,80	2,062	1,995	0,485	0,501	0,160	0,176	6,25
	8,7	14,07	10,75	2,168	2,069	0,461	0,483	0,136	0,158	7,35
	0,1	15,67	11,32	2,219	2,095	0,451	0,477	0,126	0,152	7,94
$S_{10}^{\parallel x 23)}$	$T = 91,2^\circ \text{ abs.}$									
	0	9,49		2,163		0,462		0,167		5,99
	5,65	11,60	10,19	2,242	2,191	0,446	0,456	0,151	0,161	6,62
	10,1	14,53	11,27	2,409	2,287	0,415	0,437	0,120	0,142	8,33
	11,6	15,89	11,72	2,448	2,309	0,408	0,433	0,113	0,138	8,85
	$T = 81,2^\circ \text{ abs.}$									
	0	8,99		1,936		0,517		0,190		5,26
	5,65	11,73	10,01	2,053	1,986	0,487	0,504	0,160	0,177	6,25
	10,1	15,38	11,29	2,217	2,066	0,451	0,484	0,124	0,157	8,06
	11,6	17,10	12,30	2,242	2,103	0,446	0,476	0,119	0,149	8,40

<sup>23)</sup> Für  $S_{10}^{\parallel x}$  wurde der spezifische elektrische Widerstand gleich dem von  $S_{14}^{\perp x}$  angenommen (s. S. 195).



$\operatorname{tg} \beta = L_{\infty}$  gegen die Ordinate hat (Abb. 10), wie von Grüneisen<sup>24)</sup> an einigen Metallen gezeigt wurde.  $L_{\infty}$  bedeutet den theoretisch zu  $2,44 \cdot 10^{-8} [\Omega \cdot \text{Watt} \cdot \text{grad}^{-2}]$  berechneten Wert der Wiedemann-Franz-Lorenz'schen Konstante (W.-F.-L.-sche Konst.). Die experimentell bestimmte W.-F.-L.-sche Konstante bei  $T^{\circ}$  abs. und  $H = 0$

$$L_T = \frac{\varrho}{T \cdot w} \quad (2)$$

wird in Abb. 10 durch  $\operatorname{tg} \alpha$  veranschaulicht.

Später zeigten Grüneisen und Erfiling<sup>25)</sup> an Be, daß, wenn die Gitterleitung größeren Einfluß gewinnt, die Neigung der Kurven im Punkte  $H = 0$  wesentlich besser mit dem theoretischen Wert übereinstimmt, wenn man an Stelle von  $w$  die Größe  $w_e = 1/\lambda_e$  als Funktion von  $\varrho/T$  aufträgt. Dann lautet die „modifizierte Form des W.-F.-L.-schen Gesetzes für magnetische Widerstandsänderungen“

$$\left( \frac{\Delta \varrho}{T \cdot \Delta w_e} \right)_{H=0} = L_{\infty} \quad (3)$$

Bedeutet

$$\left( \frac{\Delta \varrho}{T \cdot \Delta w} \right)_{H=0} = L' \quad (4)$$

die Neigung der beobachteten Kurve  $w = f(\varrho/T)$  im Punkte  $H = 0$  gegen die Ordinate, so ist es möglich, das noch unbekannte  $w_g = 1/\lambda_g$  (bzw.  $w_e = 1/\lambda_e$ ) nach einer von Grüneisen<sup>24)</sup> angegebenen Formel

$$L' = \left( \frac{\Delta \varrho}{T \cdot \Delta w} \right)_{H=0} = L_{\infty} \left( \frac{\lambda}{\lambda - \lambda_g} \right)^2$$

zu berechnen. Daraus ergibt sich

$$\lambda_g = \lambda \left( 1 - \sqrt{\frac{L_{\infty}}{L'}} \right) \text{ und } \lambda_e = \lambda \sqrt{\frac{L_{\infty}}{L'}} \quad (5)$$

Im folgenden wird die „modifizierte Form des W.-F.-L.-schen Gesetzes“ mit  $L_{\infty} = 2,44 \cdot 10^{-8}$  als streng gültig angenommen,  $\lambda_g$  und  $\lambda_e$  für Sb aus dem vorhandenen Versuchsmaterial nach Gleichung (5) berechnet. Die  $\lambda$ -Werte enthält Tabelle 4, in der auch die berechneten  $\lambda_g$  und  $w_e$  angegeben sind. Die  $L'$  (Tabelle 5) ergeben sich als Steigung der  $w$ -Kurven gegen die Ordinate im Punkte  $H = 0$  je nach der Temperatur gleich  $\operatorname{tg} \beta_1$  und  $\operatorname{tg} \beta_2$ , wie aus Abb. 11 für  $S_{10}^{112}$  hervorgeht; für  $P_1$  und  $S_{14}^{112}$  ergeben sich entsprechende Bilder. Die  $w_e$ -Kurven haben im Punkt  $H = 0$  voraussetzungsgemäß die Steigung  $L_{\infty}$  gegen die Ordinatenachse.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Während die  $\lambda$ -Werte unserer Kristalle sich nur wenig voneinander unterscheiden, beträgt  $\lambda_g$  bei  $P_1$  reichlich  $1/3$ , bei den  $S$ -Kristallen etwa  $2/3$  von  $\lambda$ , wie oben vermutet (s. S. 197). Eine Aussage über die Temperaturabhängigkeit von  $\lambda_g$  und  $\lambda_e$  ist wegen des kleinen Temperaturbereiches und der Unsicherheit ihrer Trennung nicht möglich. Es ist

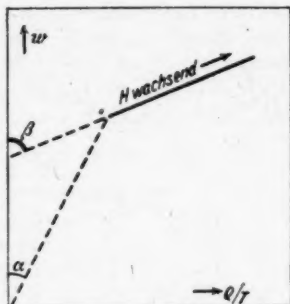


Abb. 10. Schematische Skizze

<sup>24)</sup> E. Grüneisen, Ann. Physik **32**, 219 (1933).

zweifelhaft, ob der Zunahme der „W.-F.-L.schen“ Zahl für die reine Elektronenleitung“,

$$\frac{e}{T \cdot w_e} = (L_e)_T, \quad (6)$$

die nach Eucken<sup>25)</sup> normalerweise mit sinkender Temperatur abnehmen sollte, eine reelle Bedeutung zukommt. Die  $(L_e)_T$ -Werte der Sb-Kristalle mit der Debye'schen charakteristischen Temperatur  $\Theta = 241$  bestätigen nämlich diese Regel insofern, als sie beträchtlich kleiner als  $L_\infty = 2,44 \cdot 10^{-8}$  sind; sie haben etwa die gleiche Größe wie die  $L_{83^\circ}$  für Ag ( $\Theta = 239$ ) und Pd ( $\Theta = 270^\circ$ ) nach Grüneisen und Reddemann<sup>6)</sup>).

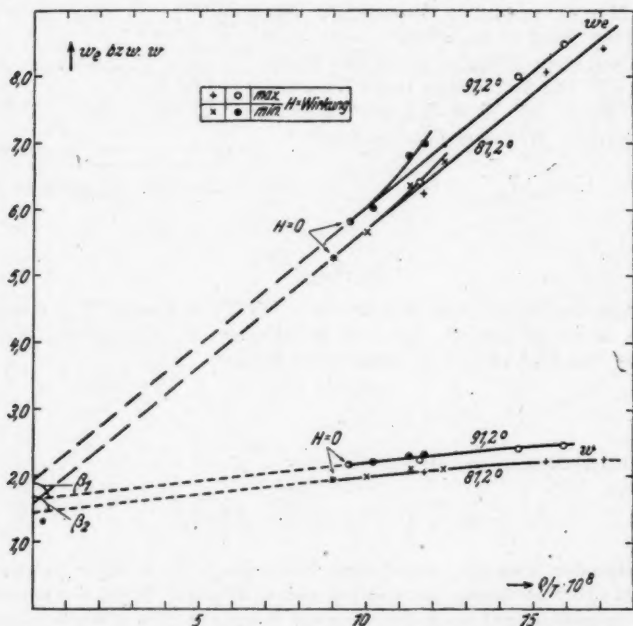


Abb. 11. Zur Bestimmung von  $\lambda_e$  und  $\lambda_g$  bei  $\theta_{10}^{\text{Sb}}$

Tabelle 5 enthält ferner Ergebnisse von Eucken und Neumann<sup>27)</sup> an polykristallinem Sb, die sie unter der Annahme erhielten, daß  $\lambda_g$  (nicht aber  $\lambda_e$  und  $\kappa$ ) mit der Korngröße wächst. Meine Ergebnisse für Einkristalle stehen insofern im Widerspruch zu den von ihnen beobachteten an Polykristallen, als die W.-F.-L.sche Konstante  $L_T$  für grobkristallines Sb größer als für die hier untersuchten Einkristalle ist. (Näheres vgl. ausführliche Diss.) Ihre  $(L_e)_T$ -Werte weichen stark von denen für Einkristalle ab.

<sup>25)</sup> A. Eucken in Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie. Hirzel, Leipzig 1928.

<sup>26)</sup>  $\Theta$ -Werte nach Meißner und Voigt<sup>11)</sup>.

<sup>27)</sup> A. Eucken u. O. Neumann, Z. physik. Chemie 111, 431 (1924).

Betrachtet man nach Abspaltung der Gitterleitung  $\Delta w_e/(w_e)_{H=0}$ , so zeigt sich, daß ebenso wie bei  $\Delta R/R_{H=0}$  die azimutal gemittelten Änderungen für  $P$ - und  $S$ -Kristalle ziemlich genau gleich sind, und daß  $\Delta w_e/(w_e)_{H=0}$  im Gegensatz zum elektrischen Fall etwa proportional zu  $H^2$  ist (vgl. Diss.).

Tabelle 5  
Gitter- und Elektronenleitung; W.-F.-L.sche Zahl für  $H = 0$

	$T^\circ$ abs.	$\lambda_{H=0}$	$\lambda_{e, H=0}$	$\lambda_g$	$L_T \cdot 10^8$	$L' \cdot 10^8$	$(L_e)_T \cdot 10^8$	Autor
$P_I$	91,2	0,448	0,265	0,183	2,89	6,97	1,71	Rausch
	79,5	0,490	0,297	0,193	2,98	6,64	1,81	
$S_{14}^{\perp x}$	91,2	0,458	0,178	0,280	4,32	16,15	1,68	
	79,2	0,520	0,195	0,325	4,55	17,35	1,71	
$S_{10}^{\parallel x}$	91,2	0,462	0,167	0,295	4,39	18,67	1,58	Eucken und Neumann <sup>27)</sup>
	81,2	0,517	0,190	0,327	4,64	18,07	1,71	
fein- mittel- grob- kristallin	90	0,193	0,160	0,033	2,57		2,11	
	90	0,221	0,160	0,061	3,04		2,11	
	90	0,452	0,160	0,292	6,36		2,11	

### 8. Die differentiellen Thermokräfte $e$

von  $Sb_{\perp}$  und  $Sb_{\parallel}$  gegen Konstantan einerseits und von  $Sb_{\perp}$  gegen  $Sb_{\parallel}$  andererseits werden in Tabelle 6 gebracht<sup>28)</sup>. „ $e$ “ wird positiv gerechnet, wenn an der kalten Lötstelle der Thermostrom vom erst- zum zweitgenannten Metall fließt.

Tabelle 6<sup>29)</sup>  
Thermokraft  $e$  in  $\mu V/\text{grad}$  für  $H = 0$

$t^\circ C$	$Sb_{\perp}/\text{Konst.}$			$Sb_{\parallel}/\text{Konst.}$	$Sb_{\perp}/Sb_{\parallel}$		
	$S_{14}^{\perp x}$	$S_{10}^{\parallel x}$	Mittel	$P_I$	$S_{14}^{\perp x}/P_I$	$S_{10}^{\parallel x}/P_I$	Mittel
-194,0	21,17	21,51	21,34	15,34	5,83	6,17	6,00
-182,0	25,31	25,76	25,54	17,82	7,49	7,94	7,72
-78,0	61,09	62,02	61,56	42,75	18,34	19,27	18,81
0	79,68	81,05	80,36	57,35	22,33	23,70	23,01
+ 25,0	85,32	86,63	85,98	61,21	24,11	25,42	24,77

Die Thermokraft  $Sb_{\perp}/Sb_{\parallel}$  ist wie bei Bi positiv, aber nur etwa halb so groß. Ein nach Bridgman<sup>12)</sup> [Fig. 11] berechneter Wert für  $54^\circ C$  mit  $e = 27,5 \mu V/\text{grad}$  stimmt mit den eigenen gut überein. In der von Grüneisen und Erling<sup>30)</sup> [Tabelle 2] angegebenen thermoelektrischen Spannungsreihe gegen Cu bei  $0^\circ C$  würden sich  $Sb_{\parallel}$  mit  $+20,35$  und  $Sb_{\perp}$  mit  $+43,37 \mu V/\text{grad}$  links neben  $Be_{\parallel}$  anschließen.

<sup>28)</sup> Unter  $Sb_{\perp}$  bzw.  $Sb_{\parallel}$  ist der  $S$ -Typ bzw.  $P$ -Typ von Sb zu verstehen.

<sup>29)</sup> Abbildung siehe Dissertation.

<sup>30)</sup> E. Grüneisen u. H.-D. Erling, Ann. Physik **36**, 357 (1939).

## 9. Änderung der Thermokraft im Magnetfeld

Durch ein transversales Magnetfeld wird die Stellung von  $Sb_{||}$  stets in der negativen Richtung und die von  $Sb_{\perp}$  je nach der Feldrichtung bald in der einen, bald in der anderen Richtung in der thermoelektrischen Spannungsreihe verschoben, wobei  $\Delta e$ , übereinstimmend mit Grüneisen und Erfling<sup>20)</sup>, positiv gerechnet wird, wenn das Metall von Bi abrickt, also in Richtung von  $Sb_{||} \rightarrow Sb_{\perp}$ .

In Abb. 12 und 13 ist  $-\Delta e$  von  $P_I$  als Funktion der Feldrichtung für verschiedene Feldstärken aufgetragen; es ändert sich bei Umkehr des Feldes.

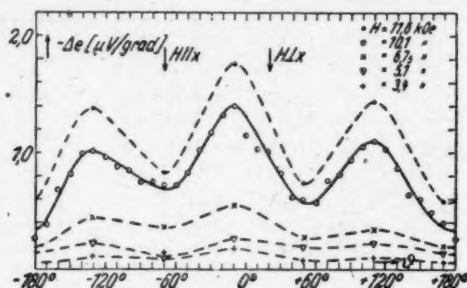


Abb. 12. Thermokraftänderung von  $P_I$  bei  $-182,0^\circ C$

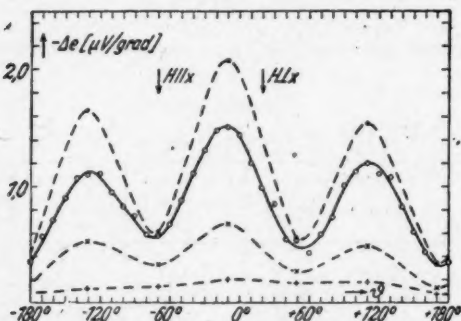


Abb. 13. Thermokraftänderung von  $P_I$  bei  $-194,0^\circ C$  (Zeichen wie bei Abb. 12)

Während  $\Delta e$  bei  $Bi_{||}$  eine ausgeprägte sechs- und dreizählige Symmetrie zeigte, ist bei  $Sb_{||}$  im wesentlichen nur eine dreizählige Symmetrie vorhanden. Die Zerlegung in gerade und ungerade Komponenten, wie sie Grüneisen und Gießeßen<sup>21)</sup> bei  $Bi_{||}$  vorgenommen hatten, nämlich in

$$K_{2n} = \frac{1}{2} (\Delta e_\theta + \Delta e_{\theta+n}) \text{ und } K_{2n+1} = \frac{1}{2} (\Delta e_\theta - \Delta e_{\theta+n}),$$

gibt Abb. 14 wieder. Die geraden Komponenten enthalten nur die Perioden  $360^\circ/2n$ , die ungeraden Komponenten, die den Umkehreffekt darstellen, nur die Perioden  $360^\circ/(2n+1)$ ;  $n = 1, 2, 3, \dots$

Die geraden Komponenten  $\frac{1}{2}(\Delta e_0 + \Delta e_{0+\pi})$  zeigen zwar eine schwache Anisotropie mit der Periode  $180^\circ$ , doch dürfte diese, sowie auch die verschiedene Höhe der Maxima und Minima von  $\frac{1}{2}(\Delta e_0 - \Delta e_{0+\pi})$  auf mangelhafte Orientierung des Kristalls zurückzuführen sein.

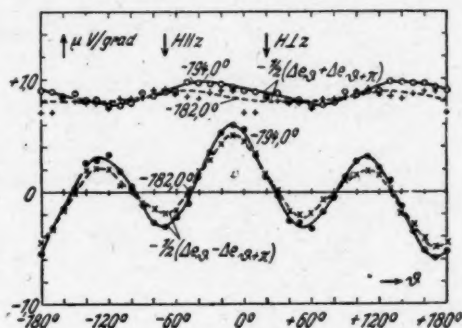


Abb. 14. Zerlegung der Thermokraftänderung von  $P_1$  in gerade und ungerade Komponenten bei  $H = 10,1$  kOe

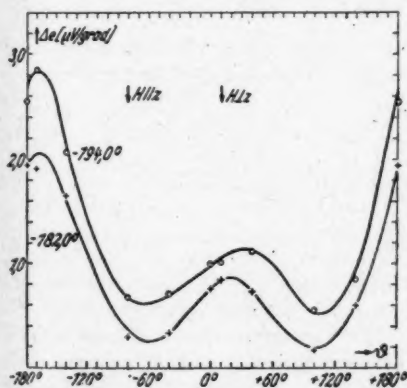


Abb. 15. Thermokraftänderung von  $S_{14}^{\perp}$  bei  $H = 10,1$  kOe

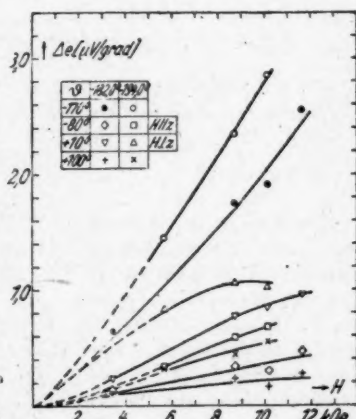


Abb. 16. Thermokraftänderung von  $S_{14}^{\perp}$  Feldabhängigkeit

Abb. 15 gibt die positive Thermokraftänderung bei  $S_{14}^{\perp}$  wieder und zeigt nicht mehr die symmetrischen Kurven, wie sie für diesen Kristall vom elektrischen und thermischen Widerstand her bekannt sind. Es tritt ein starker Umkehrereffekt ( $K_{2n+1}$ -Komponente) auf, der sogar die Lage der Maxima zu verändern scheint. Erst nach Abspaltung der ungeraden Komponente ergeben sich für diesen Kristall

wieder symmetrische Kurven (Abb. 17). Die Feldabhängigkeit von  $\Delta e$  ist in Abb. 16 aufgetragen. Die Kurve für  $\vartheta = +10^\circ$  und  $-194^\circ\text{C}$  scheint etwa bei  $H = 9\text{ kOe}$  umzubiegen, alle anderen nehmen mit wachsendem  $H$  zu. Trägt man jedoch nur die gerade Komponente als Funktion von  $H$  auf (Abb. 18), so unterscheidet sich die Kurve für  $H \perp z$  ( $\vartheta = +10^\circ$  und  $\vartheta = -170^\circ$  gemittelt) bei  $-194^\circ\text{C}$  nicht mehr von den andern.

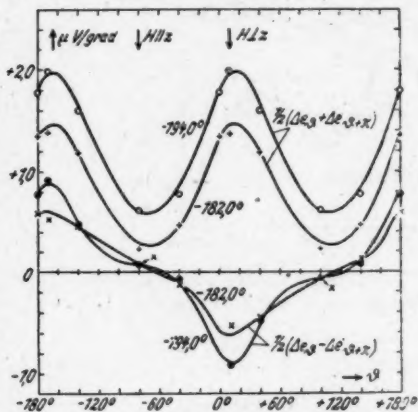


Abb. 17. Thermokraftänderung von  $S_{14}^{1x}$   
Zerlegung in gerade und ungerade Komponenten bei  $H = 10,1\text{ kOe}$

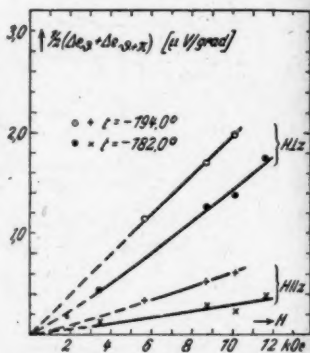


Abb. 18. Thermokraftänderung von  $S_{14}^{1x}$   
Feldabhängigkeit der geraden Komponenten

Die Kurven der Abb. 19 für die Thermokraftänderung von  $S_{10}^{1x}$  bei  $-182^\circ$  und  $-192^\circ\text{C}$  haben ihre Minima etwa bei  $\vartheta = +20^\circ$  (bzw. bei  $\vartheta = -160^\circ$ ), während die Minima von  $\Delta R/R_{H=0}$  und  $\Delta w/w_{H=0}$  bei unverändertem Einbau des Kristalles bei  $\vartheta = -23^\circ$  (bzw. bei  $\vartheta = +157^\circ$ ) auftreten (Abb. 3 und 8). Die durch  $\circ$  (bei  $-192^\circ\text{C}$ ) und  $\times$  (bei  $-182^\circ\text{C}$ ) gekennzeichneten Punkte wurden aus denselben Ablesungen berechnet wie der Widerstand; für die durch  $\bullet$  (bei  $-192^\circ\text{C}$ ) und  $+$  (bei  $-182^\circ\text{C}$ ) gekennzeichneten Punkte wurden besondere Messungen ausgeführt. Die Lage der Minima von  $\Delta e$  ist also um etwa  $43^\circ$  gegenüber der von  $\Delta R/R_{H=0}$  und  $\Delta w/w_{H=0}$  verschoben, die der Maxima bleibt erhalten. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden.

In Abb. 21 ist die Änderung der geraden Komponente etwa so groß wie bei  $S_{14}^{1x}$ , die der ungeraden ist kleiner.

In Richtung maximaler Feldwirkung nimmt  $\Delta e$  mit wachsendem  $H$  stetig zu (Abb. 20), in Richtung minimaler Feldwirkung aber nur bis etwa  $H = 6\text{ kOe}$ , wird mit weiter steigendem  $H$  wieder kleiner und schließlich bei  $-182^\circ\text{C}$  oberhalb  $10\text{ kOe}$  (und anscheinend bei  $-192^\circ\text{C}$  oberhalb  $12\text{ kOe}$ ) negativ. Im Minimum ist daher  $\Delta e$  bei  $10,1\text{ kOe}$  nur sehr klein.



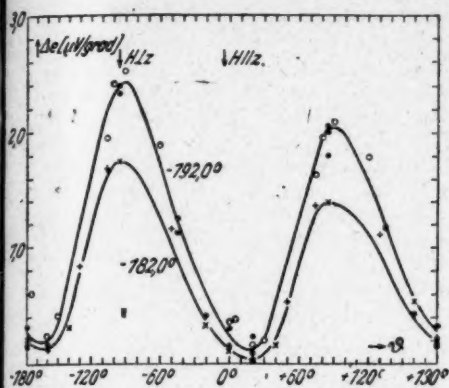


Abb. 19. Bei  $H = 10,1$  kOe (Erkl. im Text)

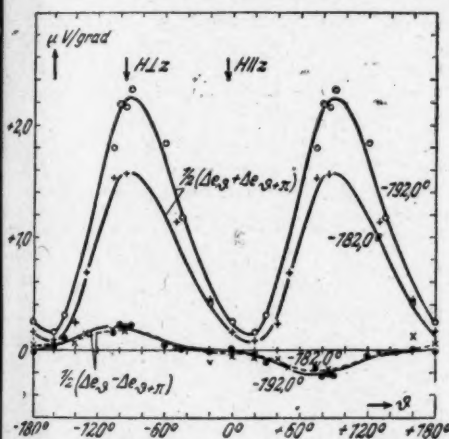


Abb. 21. Zerlegung in gerade und ungerade Komponenten bei  $H = 10,1$  kOe

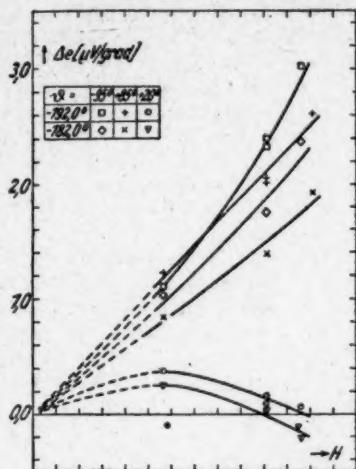


Abb. 20. Feldabhängigkeit

Abb. 19—21.  
Thermokraftänderung von  $S_{10}^{\parallel \pi}$

### Zusammenfassung

1. Für die spezifischen elektrischen Widerstände von Sb-Kristallen bei  $t = 0^\circ \text{C}$  werden  $\rho_{\parallel} = 2,626 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  und  $\rho_{\perp} = 3,601 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ , für deren Temperaturkoeffizienten zwischen  $0^\circ$  und  $+18^\circ \text{C}$   $\alpha_{\parallel} = 0,00535$  und  $\alpha_{\perp} = 0,00486$  gefunden.

2. Der elektrische Widerstand  $R_{H=0}$  wächst im Magnetfeld  $H = 10,1$  kOe im Mittel für P- und S-Kristalle bei  $-183^\circ$  bzw.  $-195^\circ \text{C}$  um etwa 40 bzw. 56%. Bei einer Umdrehung von  $H$  treten bei P sechs Perioden mit geringen Amplituden ( $\Delta R_{\max} : \Delta R_{\min} \approx 1,1$ ), bei S zwei Perioden mit stärkeren Amplituden ( $\Delta R_{\max} : \Delta R_{\min} \approx 2,7$  bis  $2,8$ ) auf. Wie bei entsprechenden Bi-Kristallen

treten maximale und minimale Änderungen von  $R_{H=0}$  bei  $P$  auf, wenn  $H \perp x$  und  $H \parallel x$ , bei  $S \perp x$ , wenn  $H \perp z$  und  $H \parallel z$ , und bei  $S \parallel x$ , wenn  $H$  etwa  $\perp z$  und  $H \parallel$  Nebenspaltebene liegt (vgl. jedoch S. 193).

3. Die Kohlersche Beziehung ist innerhalb des untersuchten Bereiches von  $H$  und  $t$  erfüllt.  $\Delta R/R_{H=0}$  ist etwa proportional zu  $(H/r)^n$  mit  $n = 1,54$  bis  $1,59$ ,  $r = R_t/R_0$  (Tab. 1).

4. Die mittlere Änderung des spez. Wärmewiderstandes  $w$  bei  $-182^\circ$  und  $-194^\circ \text{C}$  beträgt bei  $H = 10,1 \text{ kOe}$  für  $P$  etwa 14 und 18%, für  $S$  etwa 10 und 12% von  $w_{H=0}$ . Schwankungen von  $w$  mit der  $H$ -Richtung liegen bei  $P$  innerhalb der Meßgenauigkeit; bei  $S$  stimmt die Kurvenform für  $w$  qualitativ mit der für den elektrischen Widerstand überein.

5. Unter der Voraussetzung, daß für die magnetischen Widerstandsänderungen die „modifizierte Form des Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetzes“ gilt, werden Gitter- und Elektronenleitung getrennt. Die Gitterleitung ergibt sich hieraus im Temperaturbereich der flüssigen Luft bei  $P$  zu reichlich  $\frac{1}{3}$ , bei  $S$  zu etwa  $\frac{2}{3}$  der gesamten, bei  $-182^\circ \text{C}$  etwa  $0,45$  und  $0,46 \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$  betragenden Wärmeleitfähigkeit.

6. Die Thermokraftänderung  $\Delta e$  von  $P$  in tiefer Temperatur bei  $H = 10,1 \text{ kOe}$  ist negativ (maximal etwa  $2 \mu\text{V/grad}$ ),  $P$  verschiebt sich zum Bi und zeigt bei einer Umdrehung des Magnetfeldes drei Perioden von je  $120^\circ$ . Anisotropie von  $\Delta e$  tritt nur in der ungeraden Komponente auf, die gerade Komponente ist isotrop. Bei  $S \perp x$  und  $S \parallel x$  ist  $\Delta e$  teils positiv, teils negativ (absolut etwa ebenso groß wie bei  $P$ ) und enthält anisotrope gerade und ungerade Komponenten.

7. Bei  $S \parallel x$  ist die Lage der Minima der Thermokraftänderung um etwa  $43^\circ$  von derjenigen verschieden, in der die Minima der elektrischen und thermischen Widerstandsänderungen auftreten, was nicht erklärt werden kann.

Herrn Geheimrat Grüneisen danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein stets förderndes Interesse, Herrn Dr. Erling (†) für wertvolle Ratschläge beim Experimentieren. Der Helmholtz-Gesellschaft danke ich für die Bereitstellung des Elektromagneten.

Marburg/Lahn, Physikalisches Institut.

(Bei der Redaktion eingegangen am 23. August 1943.)

**Untersuchungen über die Lumineszenzerregung  
von Zinksulfid—Kupfer—Phosphor durch langwelliges Licht**

**Von Rudolf Ritschl, Berlin**

(Mit 6 Abbildungen)

**Inhaltsübersicht**

Es wird die Frage nach der Lumineszenzerregung von  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ -Phosphor durch Einstrahlung einer Wellenlänge innerhalb der Emissionsbande, über die widersprechende Angaben in der Literatur vorliegen, experimentell geprüft. Die spektrale Aussonderung des eingestrahnten Lichtes, das in Spektrallampen und Quecksilberhöchstdrucklampen erzeugt wurde, erfolgte durch einen Doppelmonochromator, dessen Flächen zur Erhöhung der Lichtstärke mit reflexvermindernden Schichten belegt wurden. Die Lumineszenz des Phosphors wurde mit einem Steinheilspektrographen vom Öffnungsverhältnis 1:3 photographiert. Einstrahlung von Licht einer Wellenlänge innerhalb der Emissionsbande erregt den Phosphor zum Mit- und Nachleuchten. Die Phosphoreszenzanregung durch so langwelliges Licht erweist sich als stark temperaturabhängig: Die Anregung erfordert eine gewisse optimale Temperatur des Phosphors, die bei  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$  bei etwa  $150^\circ \text{C}$  liegt. Durch objektive Spektralaufnahmen konnte belegt werden, daß bei der Lumineszenz-Erregung innerhalb der Emissionsbande das Stokessche Gesetz durchbrochen wird und im Mit- und Nachleuchten stets die ganze Bande emittiert wird im Gegensatz zu älteren Angaben von Lenard und Mitarbeitern. — Es werden Beobachtungen über die Tilgung der Phosphoreszenz durch Wellenlängen innerhalb der Emissionsbande angestellt sowie das Mitleuchten des Phosphors bei Bestrahlung mit langwelligem Licht photometrisch verfolgt. Oberhalb des langwelligen Endes der Emissionsbande zeigt das Mitleuchten keine Temperaturabhängigkeit, während kürzere Wellenlängen einen temperaturabhängigen Anteil aufweisen. Zum Schluß wird der Einfluß des Prinzips von Franck und Condon auf die Intensitätsverteilung der Lumineszenzbanden von  $\text{ZnS}$ , das mit Cu, Zn und Ag aktiviert ist, diskutiert. Es ergibt sich ein Einfluß der Größe des Aktivatoratoms auf die Bandenform. Sämtliche mitgeteilten Ergebnisse stehen im Einklang mit dem Riehl-Schönschen Modell der Kristallphosphore.

### Einleitung

Die Untersuchungen der letzten Jahre über Kristallphosphore<sup>1)</sup> haben vor allem durch die Aufstellung des Riehl-Schönschen Modells der Lumineszenz von Kristallphosphoren in das bereits vorliegende umfangreiche Beobachtungsmaterial einheitliche Gesichtspunkte gebracht. Eine große Zahl von Erscheinungen konnte auf Grund des Modells gedeutet werden. Andere sind noch unverständlich, oder die Beobachtungen widersprechen sich. Es erschien daher wünschenswert, einige unvollständige oder widerspruchsvolle Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen auf experimentellem Wege zu klären und die Folgerungen der Theorie auf ihre Übereinstimmung mit den Beobachtungen zu prüfen. Die Untersuchungen wurden im Laufe der Jahre 1945 und 1946 im Spektroskopischen Laboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Ronneburg durchgeführt. Es sei bemerkt, daß außer den erwähnten Arbeiten von Birus und Riehl keine neuere Literatur zur Verfügung stand.

#### 1. Phosphoreszenzerregung durch Einstrahlung von Licht innerhalb der Emissionsbande

Ein solches Problem, das der Nachprüfung bedarf, ist die Frage nach der Erregung einer Lumineszenzbande durch Einstrahlung von monochromatischem Licht einer Wellenlänge innerhalb der Bande. Die bisher zu dieser Frage vorliegenden experimentellen Ergebnisse stehen zum Teil miteinander in Widerspruch. Ihre Klärung wurde durch Untersuchungen an  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ , dem einzigen mir zur Verfügung stehenden Phosphor, herbeigeführt. In Abb. 1 ist das Term-schemata  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$  gezeichnet, soweit es aus den bisherigen experimentellen Daten erschlossen werden kann. An seinem unteren Rand ist das Spektrum in linearem Frequenzmaßstab, nach oben in gleichem Maßstab zunehmende Energie aufgetragen.  $V$  ist das vollbesetzte Valenzband,  $L$  das unbesetzte Leitfähigkeitsband.  $S$  ist das von den Störtermen der Aktivatoratome eingenommene Gebiet. Diese bilden zwar kein zusammenhängendes Energieband, sind aber durch die thermischen Schwingungen der Aktivatoratome in den Gitterzwischenräumen und durch statistische Schwankungen auf ein Gebiet der Breite  $S$  verteilt, durch die die Breite der Emissionsbande  $E$  bedingt wird, abgesehen von dem Anteil der Unschärfe des unteren Randes von  $L$ . Bei  $3350 \text{ \AA}$  liegt die langwellige Kante der Grundgitterabsorption ( $K$ ), durch die der Abstand des oberen Randes von  $V$  vom unteren Rande von  $L$  gegeben ist. Auf ihrer langwelligen Seite liegt die Ausläuferabsorption ( $a$ ), die sich bis  $4000 \text{ \AA}$  erstreckt. Sie hat ein Maximum bei  $3700 \text{ \AA}$ . Möglicherweise ist dadurch die Lage eines Anlagerungstermes  $A_1$  festgelegt. — Nach den Angaben von Lenard sollen an den Stellen  $d$  Dauererregungsmaxima liegen, denen aber nach Birus bei  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$  keine Realität zukommt. Letzterer gibt als Erregungsverteilung der Phosphoreszenz das Gebiet von  $3400$  bis  $4400 \text{ \AA}$  an ( $e$ ). Das Abbrechen einer lichtstarken Lumineszenzerregung bei  $4400 \text{ \AA}$  ist verständlich: Bei Zimmertemperatur sind die weitaus meisten Aktivatoratome im energetisch tiefsten Zustand; vom Gebiet  $S$  ist also nur der untere Rand besetzt. Zur Hebung von Elektronen aus den Aktivatortermen in das Leit-

<sup>1)</sup> Vgl. K. Birus, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **20**, 183 (1942); N. Riehl, *Physik und technische Anwendung der Lumineszenz*. Berlin 1941.

fähigkeitsband sind Wellenlängen  $\leq 4400 \text{ \AA}$  erforderlich. — Als Momentanerregungsverteilung gibt Lenard das Gebiet  $4000\text{--}5400 \text{ \AA}$  an (*m*). Aus diesen Angaben wäre zu schließen, daß langwelligeres Licht als  $4400 \text{ \AA}$  zwar Momentanleuchten, aber keine Phosphoreszenz anzuregen vermag. Nach Schmidt und Zimmermann<sup>2)</sup> wird das Momentanleuchten noch durch die Quecksilberlinien  $5461 \text{ \AA}$  erregt.

Was ist auf Grund des Riehl-Schönschen Modells zu dieser Frage zu sagen?

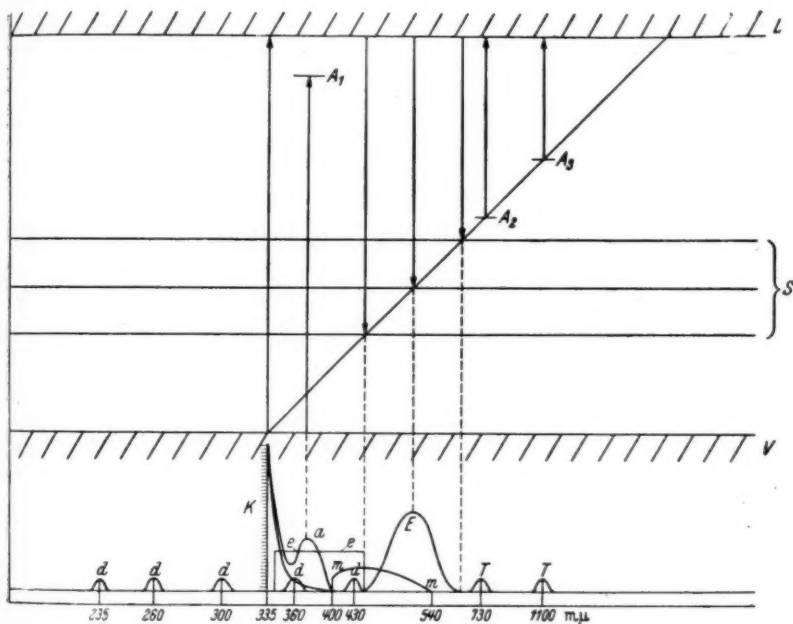


Abb. 1. Termschema  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$

Eine wesentliche Folgerung aus dem Modell ist die Konstanz des Emissionsspektrums, unabhängig von der Vorgeschichte der Anregung. Die Lumineszenzerregung der Kristallphosphore mit atomar eingebautem Aktivator wie  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$  besteht in folgendem Vorgang: Durch das absorbierte Licht wird ein Elektron in das Leitfähigkeitsband gehoben, von dem aus es mit dem in einem Aktivator entstandenen freien Platz unter Lichtemission rekombinieren kann. Hat das Elektron zwischen der Anregung und der Emission Gelegenheit, in einem Anlagerungsterm zu verweilen, so wird Phosphoreszenz bewirkt. Abgesehen von der Absorption im Grundgitter, die zu sehr hoher Elektronendichte in sehr dünner Oberflächenschicht führt, sollte also keine Abhängigkeit des Charakters des er-

<sup>2)</sup> Schmidt u. Zimmermann, Ann. Physik IV, 82, 191 (1927).

regten Leuchtens von der erregenden Wellenlänge erwartet werden. Wenn das Elektron auf irgendeine Weise in das Leitfähigkeitsband gelangt ist, hängt die Art des Leuchtens nur von der Temperatur des Phosphors ab, durch die der Austausch zwischen Anlagerungsterm und Leitfähigkeitsband geregelt wird.

Zur experimentellen Beantwortung der Frage, ob durch Einstrahlung einer Wellenlänge innerhalb der Emissionsbande der Phosphor zum Nachleuchten erregt werden kann, war die Überlegung maßgebend, daß eine anregende Strahlung erforderlich ist, die zwar höchste Spektralreinheit außerhalb des ausgesonderten Wellenlängenbereiches verlangt, daß aber in Anbetracht der großen Breite der  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ -Lumineszenzbande (4400–6400 Å) dieser selbst nicht besonders eng zu sein braucht. Er kann einige 100 Å breit sein. Deshalb wurde versucht, die Anregung mit der gleichen Wellenlänge zu erzielen, mit der Lenard sowie Schmidt und Zimmermann bei  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$  gearbeitet hatten, nämlich mit der Quecksilberlinie 4916 Å unter Einbeziehung der Linie 4960 Å. Da die zu diesen Versuchen verwendete Lichtquelle, eine Quecksilber-Höchstdrucklampe mit 500 Watt Leistung, außer den stark verbreiterten Linien noch ein intensives Kontinuum emittiert, erzielt man auf diese Weise eine erhebliche erregende Bestrahlungsstärke. Zur Aussonderung des genannten Spektralbereiches wurde ein Doppelmonochromator mit zwei 30°-Prismen und Achromatlinsen vom Öffnungsverhältnis 1:5 aufgebaut. Die beiden Teilmonochromatoren waren in der Lehmann-van Cittertschen Weise mit gegeneinander geschalteten Dispersionen angeordnet. Trotz einfachsten Aufbaues besitzt die Optik zwischen Lichtquelle und Leuchtstoff 24 freie Glasflächen. Rechnet man mit einem Reflexionsvermögen jeder Fläche von 5%, so ist die allein unter Berücksichtigung der Reflexionsverluste berechnete Durchlässigkeit der Anordnung  $0,95^{24} = 0,29$ . Durch Aufdampfen einer reflexvermindernden Schicht läßt sich der Reflexionsverlust einer Fläche auf etwa  $\frac{1}{5}$  herabsetzen; die Durchlässigkeit des Monochromators steigt dadurch auf  $0,99^{24} = 0,78$ . Man gewinnt also in diesem Falle einen Faktor 2,7 in der Lichtstärke des Apparates. Als reflexvermindernde Schichten eignen sich wegen ihres geringen Brechungsindex Fluoride. Nach verschiedenen Versuchen wurde Lithiumfluorid auf die Flächen aufgedampft, mit dem die besten Resultate erzielt wurden.

Mit der Quecksilber-Höchstdrucklampe und dem beschriebenen Doppelmonochromator ließ sich eine anregende Strahlung so großer Stärke und Spektralreinheit herstellen, daß die Lumineszenz des damit bestrahlten  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ -Phosphors visuell und spektrographisch einwandfrei festgestellt werden konnte. Als Spektrograph kam zu diesen Versuchen der große Steinheilsche Glasspektrograph mit einem 60°-Prisma und einem Öffnungsverhältnis 1:3 zur Verwendung.

Bei genauer Beobachtung des Leuchtstoffs an der mit der Wellenlänge 4916/60 Å bestrahlten Stelle zeigt sich nach Abschalten der Erregung deutlich erkennbare Phosphoreszenz, die länger als 100 sec zu verfolgen ist. Dieses Ergebnis konnte durch Beobachtung bei Anregung mit weiteren im Gebiet der Emissionsbande liegenden Wellenlängen erweitert werden. Auch die Wellenlängen 5350 Å (grüne Thalliumlinie, erzeugt in einer Tl-Spektrallampe) und die Quecksilberlinie 5461 Å erregen den Phosphor zum Nachleuchten, allerdings nur bei bestimmten Temperaturen, wie im folgenden Abschnitt näher erörtert wird.

Wir erhalten also als erstes Ergebnis: Einstrahlung von Licht einer Wellenlänge innerhalb der Emissionsbande erregt  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$  zur Phos-



phoreszenz. Die Angaben von Lenard und Birus, nach denen Phosphoreszenz nur durch Licht von kürzerer Wellenlänge als  $4400 \text{ \AA}$  erzeugt wird, sind also entsprechend zu ergänzen.

## 2. Wellenlängen- und Temperatur-Abhängigkeit der Phosphoreszenzanregung

Die Stärke des Nachleuchtens ist bei der beschriebenen Anregungsart gering. Eine Steigerung der Lumineszenzintensität ließ sich auf Grund folgender Überlegung erreichen: Im Termschema entspricht die Anregung innerhalb der Emis-

$T = 85^\circ \text{ C}$



$T = 170^\circ \text{ C}$



$T = 270^\circ \text{ C}$



$T = 380^\circ \text{ C}$



$T = 480^\circ \text{ C}$



Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz von  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$

sionsbande dem Übergang der Elektronen aus dem durch Temperaturanregung verbreiterten Energiespektrum der Aktivatoren in das Leitfähigkeitsband. Zur Erreichung des unteren Bandes des Leitfähigkeitsbandes durch Absorption einer Frequenz, die kleiner ist als der Frequenzabstand zwischen den tiefsten Aktivatorzuständen und dem unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes ist daher die

Anregung hinreichend vieler Aktivatoratome durch Wärmeenergie in solche Zustände erforderlich, von denen aus Lichtabsorption erfolgen kann. Temperatursteigerung läßt also Intensitätssteigerung der Lumineszenz erwarten; erst bei Temperaturen, bei denen die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Energieabgabe der Elektronen durch Vielfachstöße im *L*-Band ins Spiel kommt, sollte die Lumineszenzintensität wieder abnehmen. Es ist also ein Intensitätsmaximum der Lumineszenz bei einer bestimmten Temperatur zu erwarten.

Die Spektrogramme der Abb. 2 zeigen die Ausbildung dieses Maximums. Bei 85° ist die Bande schwach zu sehen. Bei 170° ist die maximale Intensität erreicht,

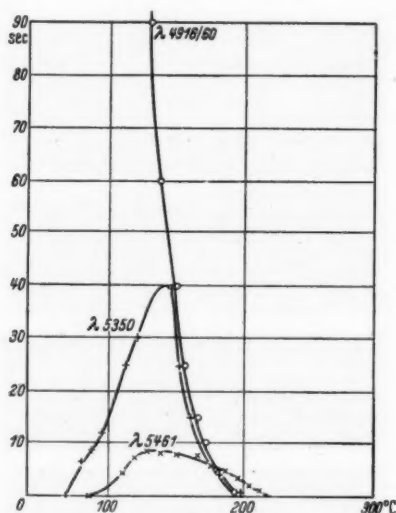


Abb. 3. Nachleuchtdauer von  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$  als Funktion der Temperatur bei verschiedener erregender Wellenlänge

oberhalb dieser Temperatur nimmt sie bereits wieder ab. Die Belichtungszeiten betragen bei diesen Aufnahmen je 100 sec. Bei den Linien 5350 und 5461 Å ist die Intensität für einen photographischen Nachweis der Lumineszenz reichlich schwach. Als angenähertes Maß der Intensität wurde deshalb die Zahl der Sekunden notiert, während derer die Phosphoreszenz nach Abschalten der Erregung dem Auge deutlich erkennbar war. Diese Zeiten sind in Abb. 3 in Abhängigkeit von der Temperatur des Phosphors aufgetragen. Mit zunehmender Wellenlänge der erregenden Strahlung setzt die Phosphoreszenzanregung bei immer höheren Temperaturen ein, um nach Durchlaufen eines Maximums, dessen Höhe rasch abfällt, bei weiterer Temperatursteigerung schnell Null abzusinken. Der Abfall der Phosphoreszenzdauer bei höheren Temperaturen wird jedesmal etwa durch die gleiche Kurve begrenzt. Sie ist bedingt durch die Annäherung an die Temperatur des „oberen Momentanzustandes“ (210°), bei der die Wechselwirkung zwischen Anlagerungsterm und Leitfähigkeitsband so stark geworden ist, daß die Nachleuchtdauer

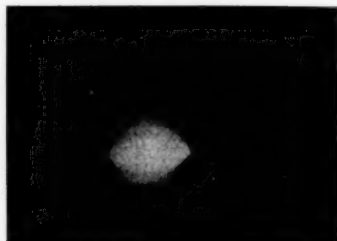
auf Null zurückgeht. — Die gelbe Quecksilberlinie 5770/90 Å bewirkt unter den gewählten Bedingungen keine visuell beobachtbare Phosphoreszenz.

Als zweites Ergebnis ist festzustellen: Die Anregung der Lumineszenz durch Lichteinstrahlung einer Wellenlänge innerhalb der Emissionsbande erfordert eine gewisse optimale Temperatur des Leuchtstoffes, die für  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$  bei etwa  $150^\circ \text{C}$  liegt.

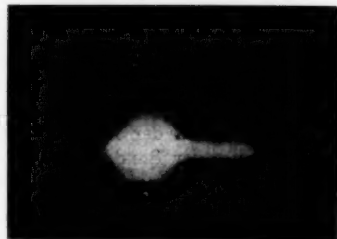
### 3. Nichtigkeit des Stokesschen Gesetzes

Die richtige Wahl der Temperatur bei der Anregung ermöglichte nun auch die Entscheidung einer weiteren bisher widerspruchsvoll beantworteten Frage, nämlich der nach der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes. Hier liegt eine Beobachtung von Lenard vor, die später von Gudden bestritten, dann von Schmidt

$T = 25^\circ \text{C}$



$T = 125^\circ \text{C}$



$T = 220^\circ \text{C}$



$\lambda \rightarrow$

Abb. 4. Durchbrechung des Stokesschen Gesetzes bei der Lumineszenz von  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$

und Zimmermann<sup>3)</sup> in einer eigens zur Entscheidung angestellten Untersuchung vollauf bestätigt, von Birus<sup>4)</sup> als unzutreffend bezeichnet wurde. Nach Lenard soll Licht einer Wellenlänge, die innerhalb der Emissionsbande liegt, Momentanleuchten erregen, aber unter strenger Einhaltung des Stokesschen Gesetzes, derart, daß von der Lumineszenzbande nur der langwellige Teil erscheint, während der Teil, der auf der kurzwelligen Seite der eingestrahlten Frequenz liegt, nicht erregt werden soll.

Die in Abb. 4 wiedergegebenen Spektrogramme zeigen folgendes: Bei Zimmertemperatur schwach, bei 125° und bei 220° deutlich, erscheint bei Anregung durch die Wellenlänge 4916/60 stets die ganze Bande einschließlich der antistokesschen Glieder. Das Temperaturmaximum der Emissionsintensität bei etwa 150° ist auch bei diesen Aufnahmen, die mit je 1000 sec belichtet wurden, deutlich ausgeprägt. Da nach unseren Ergebnissen durch die verwendete Strahlung Phosphoreszenz erregt wird, für die das Auftreten der antistokesschen Glieder in der Emission von Lenard und Mitarbeitern nicht bestritten worden war, so besteht die Emission bei 25° und bei 125° zum Teil aus Nachleuchten. Für eine Erregung des reinen Momentanleuchtens mußte der Phosphor in den oberen Momentanzustand, der bei 210° beginnt, gebracht werden. Die Spektrogramme zeigen auch bei diesen und höheren Temperaturen deutlich die Emission der ganzen Bande einschließlich des antistokesschen Teils.

Wir erhalten also als drittes Ergebnis, das hier wohl zum ersten Male durch objektive Spektrogramme belegt wird: Anregung der Lumineszenz durch Einstrahlung von Licht innerhalb der Emissionsbande führt im Dauer- und im Momentanleuchten zur Emission der ganzen Bande einschließlich des antistokesschen Teiles. — Ein von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes abhängiger prinzipieller Unterschied zwischen Momentan- und Dauerleuchten existiert also nicht. Ob Dauer- oder Momentanleuchten erregt wird, hängt nur von der Temperatur des Phosphors ab, durch die die Mitwirkung der Anlagerungsstellen geregelt wird. (Von der Anregung durch Licht der Grundgitterabsorption ist in diesem Zusammenhang abgesehen.) Die festgestellte starke Temperaturabhängigkeit der Emissionsintensität steht mit dem Auftreten des antistokesschen Teiles der Bandenemission im Einklang, zu deren Erregung die über die eingestrahlte Energie hinausgehende der thermischen Energie der Aktivatorschwingungen entnommen werden muß.

#### 4. Tilgung

In dem in Frage stehenden Gebiet der Emissionsbande findet neben der Phosphoreszenzanregung durch die gleichen Wellenlängen auch Tilgung des einmal erregten Phosphors statt. Dieser Prozeß tritt also zu dem der Lumineszenzanregung in Konkurrenz. Dadurch erklärt sich zu einem Teil die geringe Intensität der Lumineszenzerscheinungen bei Anregung in diesem Gebiet, die zu widerspruchsvollen Angaben in der Literatur geführt hat. Im Gebiet der Emissionsbande wurden folgende Beobachtungen über Tilgung gemacht: Die Wellenlänge 4916/60 wirkt immer erregend. Auf einem vorbelichteten Phosphor erscheint

<sup>3)</sup> Schmidt u. Zimmermann, a. a. O.

<sup>4)</sup> K. Birus, a. a. O. S. 202.

auch bei kürzester Bestrahlungszeit die belichtete Stelle nach Abschalten der Einstrahlung hell auf dunklem Grund. Die Wellenlängen 5350 und 5461 Å wirken tilgend. Auf vorbelichtetem Phosphor erscheint die bestrahlte Stelle nach dem Abschalten dunkel auf hellem Grund. Die Tilgung ließ sich bei 5350 Å im Temperaturbereich von 25 bis 170°, bei 5461 Å von 25 bis 210° deutlich nachweisen. Auch die gelbe Quecksilberlinie 5770/90 Å wirkt tilgend.

Die Absorption der tilgenden Wellenlängen führt in dem Gebiet der hier beschriebenen Versuche bereits so hoch in das Leitfähigkeitsband, daß die Elektronenzustände durch Vielfachstöße mit den Gitterschwingungen strahlungslos vernichtet werden. Eine Ausleuchtung ist daher nicht zu erwarten und auch nicht beobachtet worden. Lenard gibt für  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$  zwei Tilgungsmaxima ( $T$  in Abb. 1) bei 7300 und 11000 Å an; wenn sie reell sind, können sie durch zwei Anlagerungsterme gedeutet werden, deren Mindestenergie bei  $A_2$  und  $A_3$  liegt. Erfolgt die Absorption, wie es wahrscheinlich ist, von ihnen aus in höher gelegene Zustände des  $L$ -Bandes, so ist ihre Lage entsprechend höher anzusetzen, so daß  $A_2$  mit  $A_1$  identisch sein könnte.

### 5. Mitleuchten

Bei der Beobachtung des mit monochromatischem Licht bestrahlten Zinksulfidphosphors fiel es auf, daß der vom Licht getroffene Fleck anscheinend bei höheren Temperaturen geringere Helligkeit zeigte als bei Zimmertemperatur.

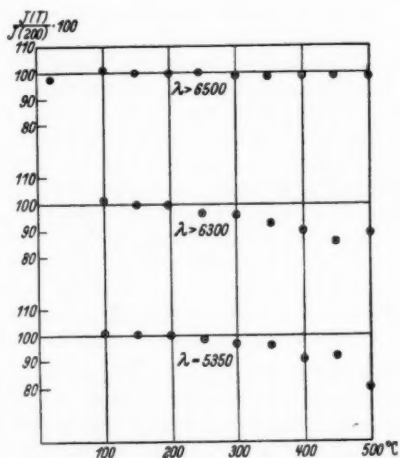


Abb. 5. Intensität des Mitleuchtens bei verschiedener erregender Wellenlänge als Funktion der Temperatur

Diese Erscheinung ließe sich modellmäßig erwarten, denn bei Zimmertemperatur setzt sich das Licht, das während der Erregung von dem bestrahlten Phosphorpulver zurückgeworfen wird, zusammen aus einem reinen Streuanteil, der an der

Oberfläche der Kristallteilchen kohärent gestreut wird und bei jedem Körper beobachtet wird, und einem Lumineszenzanteil, der in der Emission der Phosphorbande besteht. Dieser letztere Teil sollte stark temperaturabhängig sein. Eine Temperaturabhängigkeit des gesamten während der Einstrahlung vom Phosphor zurückgeworfenen Lichtes ist also zu erwarten, aber nur für Wellenlängen bis zur langwelligen Grenze der Emissionsbande, denn Licht von noch größerer Wellenlänge vermag bei keiner Temperatur Elektronen aus dem Bereich der Aktivatorterme in das Leitfähigkeitsband zu heben. Streulicht von dieser und größerer Wellenlänge sollte deshalb keine Temperaturabhängigkeit zeigen.

Zur Prüfung dieser Folgerung aus dem Modell wurde das vom bestrahlten Phosphor gestreute Licht unzerlegt mittels Photozelle und Elektrometer photometriert. Bestrahlt wurde mit dem Licht einer Wolfram-Punktlichtlampe, dessen kurzwelliger Anteil durch verschiedene Filtergläser abgeschnitten wurde. Das Ergebnis zeigt die Abb. 5, in der als Ordinaten die auf die Intensität bei  $200^\circ$  bezogenen Streulichtintensitäten als Funktion der Temperatur aufgetragen sind. Es zeigt sich, daß Licht bis zur Wellenlänge  $6300 \text{ \AA}$  deutliche Intensitätsabnahme mit steigender Temperatur erfährt, während oberhalb  $6500 \text{ \AA}$  kein Einfluß der Temperatur auf die Intensität des gestreuten Lichtes mehr vorhanden ist. Dieses Ergebnis steht mit den aus dem Modell zu ziehenden Folgerungen im Einklang.

#### 6. Franck-Condonsches Prinzip

Zur Deutung der Differenz zwischen der spektralen Lage von Emission und Absorption bei den Phosphoren wurde von Birus das Franck-Condonsche Prinzip herangezogen. Im Ausgangszustand der Absorption ist das Aktivatoratom ungeladen. Die Potentialkurve, die es bei Entfernung aus der Ruhelage durchläuft, ist durch seine Raumbeanspruchung im Gitterzwischenraum bedingt. Sie hat daher einen kastenförmigen Verlauf (Abb. 6, Kurve a). Im Endzustand der Absorption ist das Elektron in das Leitfähigkeitsband gehoben, der Aktivator bleibt als Ion zurück. Infolgedessen treten zwischen ihm und den Gitterbausteinen elektrostatische Kräfte auf, die einen wesentlich steileren Verlauf der Potentialkurve zur Folge haben (Kurve c in der Abbildung). Nach dem Franck-Condonschen Prinzip wird durch den Elektronensprung die Lage des Atoms nicht geändert. Absorption von Licht führt von dem Umkehrpunkte der Schwingungen, in denen das Atom die längste Zeit verweilt, zu hohen Werten der angeregten potentiellen Energie und liegt daher in einem kurzwelligeren Gebiet als die Emission, die von tieferen Energieniveaus des angeregten Zustandes ausgeht.

Diese von Birus gegebene Deutung kann aber nur einen Teil der spektralen Verschiebung der Lumineszenzemission des Phosphors gegenüber seinem Absorptionsgebiet erfassen. Die Absorption erfolgt ja bis zur Grundgitterabsorptionskante durch Übergänge aus dem Valenz- in das Leitfähigkeitsband, und da die Emission aus dem letzteren in die Aktivatorterme erfolgt, die energetisch über dem oberen Rand des Valenzbandes liegen, so muß dieser Anteil der Absorption kurzwelliger liegen, als die Emission. Die Ausläuferabsorption besteht zu einem Teil in Übergängen aus dem Valenzband in die Anlagerungsterme, und ihre spektrale Lage ist durch die Energie dieser Terme bedingt. Dieser Teil der Absorption ist also nur dann kurzwelliger als die Emission, wenn die Anlagerungsterme näher am L-Band liegen als die Störterme über dem V-Band. — Der andere Teil der



Ausläuferabsorption führt aus den Störtermen in das  $L$ -Band, stellt also den zur Emission inversen Prozeß dar. Auf ihn könnte das Franck-Condonsche Prinzip allein angewendet werden. Aber auch hier tritt noch ein weiterer Grund für die Rotverschiebung der Emission gegenüber der Absorption auf: Die Absorption aus den Störtermen führt nicht nur an den unteren Rand des  $L$ -Bandes, sondern vielmehr mit größter Häufigkeit in höher liegende Terme des  $L$ -Bandes. Nach der Absorption diffundieren die Elektronen unter Abgabe der überschüssigen Energie an das Gitter an den unteren Rand des Bandes, von dem aus die Rückkehr in die Aktivatorterme unter Lichtemission erfolgt.

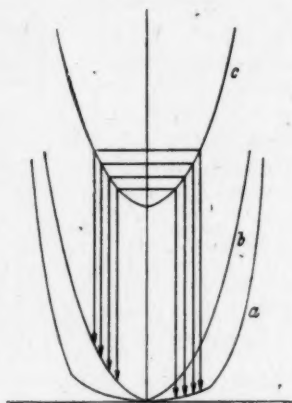


Abb. 6. Zum Franck-Condonschen Prinzip

Wie bei den Molekülspektren das Franck-Condonsche Prinzip nicht die Lage eines Bandensystems im großen, sondern die Intensitätsverteilung innerhalb des Systems bedingt, so ist auch bei der Lumineszenz der Phosphore ein Einfluß dieses Prinzips lediglich auf die Intensitätsverteilung innerhalb der Emissionsbande zu erwarten. Ein Vergleich von Emission und Absorption läßt sich wegen der Zusammensetzung der letzteren aus den verschiedenen Teilprozessen, die sich experimentell nicht trennen lassen, nicht ohne weiteres durchführen. Dagegen muß sich der Einfluß des Prinzips bei einem Vergleich des Emissionsverlaufs des gleichen, mit verschiedenen Metallatomen aktivierten Grundgitters bemerkbar machen.

Die Potentialkurve des unangeregten Zustandes ist bedingt durch die Raumerfüllung des Aktivators im Gitterzwischenraum. Bei gleichem Gitter und gleicher Art des Einbaus der Aktivatoratome (atomar) muß die Potentialkurve um so steiler verlaufen, je größer der Atomradius dieser Atome ist. Zwei Aktivatoratome mit verschiedenem Radius besitzen also zwei verschieden steil verlaufende Potentialkurven ( $a$  und  $b$  in Abb. 6). Das muß eine Verschiedenheit in der Intensitätsverteilung der entsprechenden Emissionsbanden bedingen. Der Phosphor mit dem größeren Aktivatoratom sollte eine Emissionsverteilung besitzen, deren Maximum nach der Seite kleinerer Frequenzen verschoben ist, während bei kleine-

rem Aktivatorradius der Emissionsschwerpunkt bei größeren Frequenzen liegen muß.

Diese Folgerung aus dem Franck-Condonschen Prinzip läßt sich durch einen Vergleich der Emissionsbanden von Zinksulfid, das mit Cu, Zn und Ag aktiviert ist, verifizieren, wie die nachfolgende Tabelle zeigt.

Tabelle

Ato m	$R$	$\nu\left(+\frac{1}{2}\right)$	$\nu$	$\nu\left(-\frac{1}{2}\right)$	$\Delta\nu\left(+\frac{1}{2}\right): \Delta\nu\left(-\frac{1}{2}\right)$
Cu . . . .	1,27	20710	19080	17520	1,045
Zn . . . .	1,33	23100	21280	19650	1,117
Ag . . . .	1,44	23590	21980	20790	1,353

Die erste Spalte enthält das Aktivatoratom, die zweite den Atomradius, die dritte die Wellenzahl der Stelle, wo die Intensität auf der kurzwelligen Seite des Maximums auf die Hälfte abgesunken ist, die vierte die Wellenzahl des Intensitätsmaximums, die fünfte die Wellenzahl der langwelligen Halbwertsintensität, die letzte das Verhältnis  $\Delta\nu\left(+\frac{1}{2}\right): \Delta\nu\left(-\frac{1}{2}\right)$  als Maß für die Lage des Schwerpunktes innerhalb der Halbwertsbreite. Wie man sieht, rückt mit zunehmendem Atomradius des Aktivators dieses Verhältnis zu größeren Werten. Das heißt, daß sich der Schwerpunkt der Emission mit zunehmendem Radius nach der Seite kleinerer Frequenzen verschiebt, wie es auf Grund des Franck-Condonschen Prinzips erwartet wurde.

Sämtliche hier mitgeteilten Beobachtungen stehen also mit den Folgerungen des Riehl-Schönschen Modells der Kristallphosphore im Einklang: widersprechende Angaben der Literatur sind auf experimentellem Wege richtig gestellt worden.

Berlin-Karow, Optisches Institut Dr. Lau.

(Bei der Redaktion eingegangen am 23. Februar 1947.)

## Erweiterung der projektiven Relativitätstheorie

Von P. Jordan

### Inhaltsübersicht

Die projektive Relativitätstheorie legt von sich aus eine Verallgemeinerung nahe, deren bisher stets erstrebte Vermeidung nur in künstlicher Weise möglich war, nämlich dadurch, daß die in dieser Theorie auftretende Invariante  $J = X_\nu X^\nu$  nicht einer Feldgleichung, sondern der Nebenbedingung  $J = \text{const.}$  unterworfen wurde. Läßt man diese Nebenbedingung fallen, so ergibt sich eine Theorie, welche der Diracschen Vermutung entspricht, daß die Gravitationskonstante in Wirklichkeit eine Veränderliche sei.

#### 1. Kapitel. Einleitung und Aufstellung des Problems

§ 1. Die von Kaluza 1921 begründete und durch viele andere Verfasser, vor allem Veblen, weiter geförderte projektive Relativitätstheorie hatte in Arbeiten von Pauli<sup>1)</sup> und Pais<sup>2)</sup> einen gewissen Abschluß erreicht. In einer 1944 ausgeführten Arbeit<sup>3)</sup> habe ich gezeigt, daß diese Theorie eine naheliegende Verallgemeinerung zuläßt, und dann gerade eine sinngemäße Durchführung der Diracschen Idee ergibt, daß die „Gravitationskonstante“  $\kappa = 8\pi f/c^2$  in Wahrheit eine Veränderliche, also eine skalare Feldgröße sei. Diese in meiner genannten Arbeit ausgeführte Theorie, die inzwischen durch G. Ludwig wichtige Ergänzungen erfuhr, soll im Folgenden erläutert werden; der Inhalt meiner früheren Arbeit wird nicht als bekannt vorausgesetzt. Die hier erzielten Ergebnisse gehen etwas weiter, als diejenigen der früheren Arbeit; vor allem aber unterscheidet sich die vorliegende Note von der früheren durch Anwendung einer mathematischen Methode, welche die Beweisführung sehr erleichtert und den Formelapparat sehr vereinfacht. Es handelt sich um die Fortentwicklung einer Methode, welche ich in zwei an anderer Stelle erscheinenden Arbeiten vorgetragen habe<sup>4)</sup>.

§ 2. Wir haben (wie schon in II erwähnt) fünf „homogene Koordinaten“  $X^\mu$ ; die griechischen Tensorindizes laufen im Folgenden stets von 1 bis 5. Wir lassen nur solche Transformationen zu, bei welchen die neuen Koordinaten  $X'^\mu$  homogene Funktionen ersten Grades in den  $X^\nu$  sind:

$$X'^\mu_{|\nu} X^\nu = X'^\mu \quad (1)$$

(das Zeichen  $_{|\nu}$  bedeutet Ableitung nach  $X^\nu$ ); über den physikalischen Sinn dieser Transformationsgruppe  $\mathfrak{S}_5$  vgl. das in II Gesagte<sup>5)</sup>. Man kann (1) auch so lesen:

<sup>1)</sup> W. Pauli, Ann. Physik 18, 305, 337 (1933).

<sup>2)</sup> A. Pais, Physica 8, 137 (1941).

<sup>3)</sup> P. Jordan, Gravitationstheorie mit veränderlicher Gravitationszahl. Physik Z. 1945 (Korrekturfahren).

<sup>4)</sup> P. Jordan, Z. Physik (im Erscheinen). Im Folgenden als I, II zitiert.

<sup>5)</sup> Ferner: P. Jordan, Göttinger Nachr. 1945, S. 74.

$\mathfrak{S}_3$  ist die Gruppe derjenigen Transformationen, bei denen sich  $X^r$  wie ein Vektor transformiert.

Von allen Tensorfeldern  $T^{\nu_1 \dots \nu_n}_{\mu_1 \dots \mu_m}$ , welche physikalische Größen darstellen, setzen wir voraus, daß sie als Funktionen der  $X^r$  homogen vom Grade  $n-m$  sind:

$$X^\lambda T^{\nu_1 \dots \nu_n}_{\mu_1 \dots \mu_m} = (n-m) T^{\nu_1 \dots \nu_n}_{\mu_1 \dots \mu_m}. \quad (2)$$

Statt von Tensoren spricht man auch von Projektoren, um hervorzuheben, daß einerseits stets (2) gelten soll, andererseits die einen Tensor kennzeichnende Transformationseigenschaft nur in bezug auf die Gruppe  $\mathfrak{S}_3$  gefordert wird, also nicht notwendiger Weise auch für beliebige Transformationen der  $X^r$ .

Alle vorkommenden Tensor-Operationen leiten aus Projektoren wieder Projektoren ab. Addition, Multiplikation, Herauf- und Herunterziehen der Indizes, Verjüngung und kovariante Differentiation ist wie üblich definiert. Die kovariante Differentiation genügt folgenden Axiomen (A) bis (E) und ist dadurch vollständig festgelegt (wie in II ausgeführt):

(A) Es ist  $g_{\mu\nu|\sigma} = 0$ .

(B) Es gelten die gewöhnlichen Regeln für die Differentiation von Summen und Produkten.

(C) Wenn im Punkte  $P$  das Vektorfeld  $a^\mu$  oder  $a_\mu$  verschwindet, so ist dort  $a^\mu_{||\sigma} = 0$  bzw.  $a_{\mu||\sigma} = 0$ .

(D) Für jeden Skalar  $S$  gilt  $S_{||\sigma} = S_{|\sigma}$ .

(E) Es ist  $a_{\mu||\nu} - a_{\nu||\mu} = a_{\mu|\nu} - a_{\nu|\mu}$ .

§ 3. Nach (D) ist  $(a^\nu b_r)_{||\mu} = (a^\nu b_r)_{|\mu}$  und nach (E) wird daraus

$$a_{r||\mu} b^\nu + a^\nu b_{\mu||r} = a^\nu_{|\mu} b_r + a^\nu b_{\mu|\nu}; \quad (3)$$

für  $a^\nu = X^\nu$  gibt das

$$X_{r||\mu} b^\nu + X^\nu b_{\mu||r} = 0. \quad (4)$$

Diese Formel kann auf beliebige Tensoren anstelle  $b^r$  verallgemeinert werden unter Benutzung der Bemerkung (wie in I, II), daß jeder Tensor als Summe von Produkten von Vektoren herstellbar ist. Insbesondere ist

$$X^r b_{e\sigma||r} + X_{r||e} b^r_{\sigma} + X_{r||\sigma} b^r_e = 0; \quad (5)$$

für  $b_{e\sigma} = g_{e\sigma}$  also:

$$X_{\sigma||e} + X_{e||\sigma} = 0; \quad (6)$$

und wegen (E) folglich

$$X_{\sigma||e} = \frac{1}{2} (X_{\sigma|e} - X_{e|\sigma}) = \frac{1}{2} X_{e\sigma}, \quad (7)$$

womit wir die Bezeichnung  $X_{e\sigma}$  eingeführt haben. Statt (4) können wir dann schreiben

$$X^r b_{\mu||r} = \frac{1}{2} X_{r\mu} b^r; \quad (8)$$

wegen (E) ferner

$$X^r b_{r||\mu} = \frac{1}{2} X_{r\mu} b^r + (X^r b_r)_{|\mu}. \quad (9)$$

Aus (5) und (7) erhalten wir noch:

$$X^r X_{e\sigma||r} = 0. \quad (5')$$

Mit  $J$  bezeichnen wir die wichtige Invariante

$$J = X_\mu X^\mu, \quad (10)$$

die wir stets als  $\neq 0$  voraussetzen. Es ist

$$J_{|\lambda} = 2 X_{\mu||\lambda} X^{\mu} = X_{\lambda\mu} X^{\mu}. \quad (11)$$

§ 4. Der durch

$$a_{\mu||\sigma||\tau} - a_{\mu||\tau||\sigma} = -R_{\mu\sigma\tau}^{\nu} a_{\nu} \quad (12)$$

definierte Krümmungstensor

$$R_{\lambda\mu\sigma\tau} = g_{\lambda\nu} R_{\mu\sigma\tau}^{\nu} \quad (13)$$

hat die in I besprochenen Symmetrie-Eigenschaften eines kovarianten Krümmungstensors. Aus seiner Definition (12) folgt entsprechend (8), (5), (7):

$$R_{\mu\sigma\tau}^{\nu} X^{\tau} = \frac{1}{2} X^{\nu}{}_{\mu||\sigma}; \quad (14)$$

und durch Anwendung von (12) auf  $a_{\mu} = X_{\mu}$  bekommt man

$$R_{\mu\sigma\tau}^{\nu} X_{\nu} = \frac{1}{2} (X_{\sigma\mu||\tau} - X_{\tau\mu||\sigma}). \quad (15)$$

Man bekommt aus (14) — oder ebenso aus (15) — endlich auch

$$R_{\mu\sigma\tau}^{\nu} X_{\nu} X^{\tau} = -\frac{1}{2} J_{||\mu||\sigma} + \frac{1}{4} X_{\mu}{}^{\nu} X_{\sigma\nu}. \quad (16)$$

Für den verjüngten Krümmungstensor  $R_{\mu\lambda\nu}^{\lambda} = R_{\mu\nu}$  ergibt das wegen I, Formel (11), also  $R_{\nu\mu\sigma\tau} = -R_{\mu\nu\sigma\tau}$ :

$$R_{\mu\nu} X^{\mu} X^{\nu} = \frac{1}{2} J_{||\mu||\nu} g^{\mu\nu} - \frac{1}{4} X^{\mu\nu} X_{\mu\nu}. \quad (17)$$

§ 4. Wir verwenden die fünf homogenen Koordinaten  $X^{\mu}$  nun in solcher Weise zur Beschreibung der vierdimensionalen Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit, daß wir deren Koordinaten  $x^k$  ( $k = 1, 2, 3, 4$ ) als Funktionen der Verhältnisse der  $X^{\mu}$  annehmen. Diese von Veblen vorgeschlagene Verwendungsweise der Kaluzaschen fünf Dimensionen zielt also darauf ab, den vierdimensionalen physikalischen Gesetzmäßigkeiten in ähnlichem Sinne eine mathematisch durchsichtigere Fassung zu geben, wie in der elementaren projektiven Geometrie die Einführung einer überzähligen Koordinate zu einer vereinfachten mathematischen Beschreibung führt.

Wir benutzen in dieser Arbeit grundsätzlich lateinische Buchstaben für Tensorindizes, die von 1 bis 4 laufen, und griechische für solche, die von 1 bis 5 laufen. Ferner schreiben wir kurz  $g_{\mu}^k$  für die Ableitung

$$g_{\mu}^k = x_{|\mu}^k, \quad (18)$$

es ist also die Tatsache, daß die  $x^k$  nur von den Verhältnissen der  $X^{\mu}$  abhängen, auszudrücken durch

$$g_{\mu}^k X^{\mu} = 0. \quad (19)$$

Bei einer Änderung der  $X^{\mu}$  um  $dX^{\mu}$  ändert sich  $x^k$  um

$$dx^k = g_{\mu}^k dX^{\mu}. \quad (20)$$

Es zeigt sich nun, daß die durch  $g_{\mu\nu}$  gegebene fünfdimensionale Metrik von selbst auch eine bestimmte Metrik  $g_{kl}$  in der vierdimensionalen Mannigfaltigkeit  $x^k$  bedingt, derart nämlich, daß

$$g_{\mu\nu} dX^{\mu} dX^{\nu} = g_{kl} dx^k dx^l + \frac{(X_{\mu} dX^{\mu})^2}{J} \quad (21)$$

wird<sup>6)</sup>; und zwar ist  $g_{kl}$  bestimmt durch

$$g^{kl} = g_{\mu}^k g_{\nu}^l g^{\mu\nu}. \quad (22)$$

Der Beweis dafür wird sich im Folgenden ergeben.

Ferner ist jede fünfdimensionale Projektorgleichung gleichwertig mit gewissen vierdimensionalen Tensorgleichungen, derart, daß die fünfdimensionale Gleichung mehrere vierdimensionale — deren Zusammengehörigkeit erst durch diese Betrachtungsweise erkennbar wird — in sich zusammenfaßt, und damit einen höheren Grad von Symmetrie und Einfachheit im Ausdruck der Naturgesetze erreicht.

Wir können nämlich den beliebigen Vektor  $a^{\mu}$  zerlegen in zwei eindeutig bestimmte Summanden:

$$a^{\mu} = a^{(\mu)} + X^{\mu} \frac{X_{\sigma} a^{\sigma}}{J}, \quad (23)$$

wobei nach (19)

$$g_{\mu}^k a^{\mu} = g_{\mu}^k a^{(\mu)}, \quad (24)$$

und andererseits

$$a^{(\mu)} X_{\mu} = 0 \quad (25)$$

ist. Gleichwertig mit der einen fünfdimensionalen Gleichung  $a^{\mu} = 0$  sind nun die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} g_{\mu}^k a^{\mu} &= 0, \\ X_{\sigma} a^{\sigma} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

von denen die untere eine skalare Gleichung, die obere aber gemäß der Definition  $g_{\mu}^k = \frac{\partial x^k}{\partial X^{\mu}}$  eine vierdimensionale Vektorgleichung ist. Daß (26) einen vollwertigen Ersatz für  $a^{\mu} = 0$  bedeutet, ergibt sich daraus, daß  $g_{\mu}^k Y^{\mu} = 0$  neben  $Y^{\mu} = a X^{\mu}$  keine weiteren Lösungen haben kann — sonst wären die vier  $x^k$  nicht voneinander unabhängig.

§ 5. Man wird nun vermuten, daß fünfdimensionale invariante Differentialgesetze — die sich also vermittle der fünfdimensionalen, auf die Metrik  $g_{\mu\nu}$  gegründeten kovarianten Differentiation ausdrücken lassen — gleichwertig seien mit vierdimensionalen invarianten Differentialgleichungen, welche sich vermittle der aus der Metrik  $g_{kl}$  abzuleitenden kovarianten Differentiation ausdrücken lassen, und daß insbesondere ein Zusammenhang hergestellt werden kann zwischen dem fünfdimensionalen und dem vierdimensionalen Riemannschen Krümmungstensor. In der Tat ist das der Fall.

Die hier vorgetragene Theorie unterscheidet sich von der von Pauli (a. a. O.) zum Abschluß gebrachten dadurch, daß wir den Skalar  $J = X_{\sigma} X^{\sigma}$  als eine veränderliche Feldgröße annehmen, während die von Pauli dargestellte Theorie eingeschränkt ist durch die Voraussetzung  $J = \text{const}$ . Physikalisch bedeutet dieser Unterschied, daß wir die Gravitationskonstante  $\kappa = 8\pi f/c^2$  als raumzeitlich veränderlich ansehen, während sie in der älteren Theorie als unveränderlich betrachtet wurde. Natürlich bewirkt die Voraussetzung  $J = \text{const}$  oder  $J_{|\lambda} = 0$  eine Erleichterung für die Aufstellung des mathematischen Formelapparats der Theorie. Unter dieser erleichternden Voraussetzung hatte Pauli den vollständigen

<sup>6)</sup> Diese instruktive Formel ist von G. Ludwig bemerkt worden. — Man beachte, daß der Vektor  $dX^{\mu}$  kein Projektor ist. Trotzdem sind aber  $g_{\mu\nu} dX^{\mu} dX^{\nu}$  und  $X_{\mu} dX^{\mu}$  natürlich Invarianten.



Zusammenhang des fünfdimensionalen und des vierdimensionalen Krümmungstensors kargestellt. Unabhängig von dieser Voraussetzung habe ich a. a. O. den Zusammenhang der verjüngten fünf- und vierdimensionalen Krümmungstensoren ermittelt. Die vollständige Aufklärung des Zusammenhangs beider Krümmungstensoren ohne die Voraussetzung  $J = \text{const.}$  ist seitdem G. Ludwig gelungen, worüber er an anderer Stelle berichten wird.

Man gelangt überraschend leicht zum Ziel vermittels einiger Hilfsbetrachtungen, denen das zweite Kapitel gewidmet ist. Diese Betrachtungen ersparen viel Formelrechnen, sind aber von etwas abstrakter Natur. Der Leser möge in Kauf nehmen, daß zwar ihre mathematische Richtigkeit mühelos zu bestätigen, aber ihr Sinn und Zweck erst nachträglich, im dritten Kapitel, deutlich zu erkennen ist. Es handelt sich nämlich im zweiten Kapitel darum, die Überlegungen, welche beim Übergang von den fünf Koordinaten  $X^\mu$  zu den vier Koordinaten  $x^k$  ausgeführt werden müssen, möglichst weitgehend vorzubereiten oder vorweg zu nehmen, bevor die  $x^k$  tatsächlich benutzt werden.

## 2. Kapitel. Hilfsbetrachtungen

§ 6. Neben der kovarianten Differentiation betrachten wir nun auch eine affine Differentiation, definiert durch die Axiome (B), (C), (D) und

$$a_{\mu||\lambda} = a_{\mu||\lambda} + \frac{1}{2J} (X_{\mu\lambda} X^\sigma - X_{\lambda\sigma} X_\mu) a^\sigma; \quad (27)$$

gemäß II, Formel (4) gehört dazu

$$a^{\mu||\lambda} = a^{\mu||\lambda} - \frac{1}{2J} (X_{\sigma\lambda} X^\mu - X_{\lambda\sigma} X^\mu) a^\sigma. \quad (28)$$

Diese Definition erfüllt aber auch<sup>7)</sup> das Axiom (A):

$$g_{\mu\nu||\lambda} = 0. \quad (29)$$

Dagegen ist das Axiom (E) nicht erfüllt.

Nach (8), (27), (11) wird

$$X^\nu a_{\mu||\nu} = \frac{1}{2} X_{\nu\mu} a^\nu + \frac{1}{2J} (J_{|\mu} X_\sigma - J_{|\sigma} X_\mu) a^\sigma. \quad (30)$$

Ferner ist nach II, Formel (12), (11) mit einem gewissen Tensor  $A_{\mu\sigma\tau}^\nu$ , welcher den zu dieser affinen Differentiation gehörigen Krümmungstensor darstellt:

$$a_{\mu||\sigma||\tau} - a_{\mu||\tau||\sigma} = -A_{\mu\sigma\tau}^\nu a_\nu + M_{\sigma\tau}^\nu a_{\mu||\nu}, \quad (31)$$

mit

$$M_{\sigma\tau}^\nu = \frac{1}{2J} (2 X_{\tau\sigma} X^\nu - X_{\sigma\tau}^\nu X_\tau + X_{\tau\sigma}^\nu X_\sigma). \quad (32)$$

Wegen (29) hat dieser Krümmungstensor die Eigenschaft

$$A_{\nu\mu\sigma\tau} = -A_{\mu\nu\sigma\tau}, \quad (32')$$

wie aus Vergleich der beiden Formeln (12), II ersichtlich ist.

<sup>7)</sup> Sie sei trotzdem als „affine“ Differentiation bezeichnet, um die formale Verwandtschaft mit den Eddington-Schrödingerschen Ideen zu betonen. Beide hier betrachteten Differentiationen sind als Spezialfälle enthalten in den allgemeinen von Schouten und van Dantzig, Z. Physik 78, 635 (1932) untersuchten Differentiationsprozessen.

§ 7. Wir führen jetzt den Begriff einer Kongruenz zwischen Tensoren ein, indem wir jeden Tensor, der einen Vektor  $X^\mu$  oder  $X_\mu$  als Faktor enthält, kongruent Null setzen:

$$\left. \begin{aligned} X^\mu T_{\mu_1 \dots \mu_n}^{\nu_1 \dots \nu_n} &\equiv 0, \\ X_\mu T_{\mu_1 \dots \mu_n}^{\nu_1 \dots \nu_n} &\equiv 0. \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Definitionsgemäß soll eine aus mehreren Tensoren  $\equiv 0$  gebildete Summe ebenfalls  $\equiv 0$  sein; also z. B.  $X^\mu A_\nu + B^\mu X_\nu \equiv 0$ .

In Kongruenzen kann man danach Addition, Multiplikation und das Herauf- und Herunterziehen der Tensorindizes ausführen. Dagegen darf man die Operationen der kovarianten Differentiation und der Verjüngung in Kongruenzen nicht ausführen.

§ 8. Statt der kovarianten Differentiation wird jetzt die affine maßgebend, für die wir feststellen:

Aus (27), (28) wird einfacher

$$a_{\mu|||\lambda} = a_{\mu||\lambda} + X_\mu \lambda \frac{X^\sigma a_\sigma}{2J}, \quad (34)$$

$$a_{|||\lambda}^\mu = a_{||\lambda}^\mu + X^\mu \lambda \frac{X_\sigma a^\sigma}{2J}. \quad (35)$$

Gemäß (34) wird ferner

$$X_\mu |||\lambda \equiv 0, \quad (36)$$

und das bedeutet offenbar, daß man in Kongruenzen die affine Differentiation ausführen darf: Aus  $A \dots \equiv B \dots$  folgt

$$A \dots |||\lambda \equiv B \dots |||\lambda.$$

Aus (30), (31), (32) erkennen wir nun das Bestehen einer Gleichung

$$a_{\mu|||\sigma|||\tau} - a_{\mu||\tau|||\sigma} \equiv -G_{\mu\sigma\tau}^r a_r. \quad (37)$$

Diese Ergebnisse (36), (37) bedeuten, daß die durch (34), (35) definierte Differentiation innerhalb des Rechnens mit Kongruenzen alle Eigenschaften einer kovarianten Differentiation besitzt. Die Überlegungen des dritten Kapitels werden dies vollständig klarstellen.

Zunächst bestimmen wir noch den in (39) auftretenden Krümmungstensor  $G_{\mu\sigma\tau}^r$ . Gilt eine Übereinstimmung  $G_{\mu\sigma\tau}^r a_{(r)} \equiv B_{\mu\sigma\tau}^r a_{(r)}$  für jeden Vektor  $a_{(r)}$  der Eigenschaft  $a_{(r)} \dot{X}^r = 0$ , so genügt das, um  $G_{\mu\sigma\tau}^r \equiv B_{\mu\sigma\tau}^r$  zu erschließen; denn es muß dann für jeden beliebigen Vektor  $a_r$  eine Übereinstimmung

$$G_{\mu\sigma\tau}^r a_r \equiv (B_{\mu\sigma\tau}^r + K_{\mu\sigma\tau}^r X^r) a_r$$

gelten.

Also betrachten wir einen Vektor  $a_{(\mu)}$ , für welchen nach (34)

$$a_{(\mu)|||\sigma} \equiv a_{(\mu)||\sigma}$$

ist, und berechnen nach (8), (9):

$$\begin{aligned} a_{(\mu)|||\sigma|||\tau} &\equiv a_{(\mu)||\sigma||\tau} \\ &= a_{(\mu)||\sigma||\tau} + \frac{1}{2J} [X_{\mu\tau} X^\sigma a_{(\sigma)||\sigma} + X_{\sigma\tau} X^\sigma a_{(\mu)||\sigma}] \\ &= a_{(\mu)||\sigma||\tau} + \frac{1}{4J} [X_{\mu\tau} X^\sigma + X_{\sigma\tau} X^\sigma a_{(\sigma)}]. \end{aligned}$$

Es ist also

$$G_{\mu\sigma\tau} = R_{\mu\sigma\tau} - \frac{1}{4J} (2 X_{\sigma\tau} X_{\cdot\mu}^{\cdot} + X_{\mu\tau} X_{\cdot\sigma}^{\cdot} - X_{\mu\sigma} X_{\cdot\tau}^{\cdot}). \quad (38)$$

Ferner bemerken wir: Für einen Skalar  $S$  (z. B.  $S = J$ ) folgt aus (34) und (2) die später zu benutzende Tatsache

$$S_{|\mu|||\tau} = S_{|\mu||\tau}. \quad (39)$$

§ 9. Wir behaupten:

$$\left\{ \left( \frac{X_{\mu\nu}}{J} \right)_{||\lambda|[\mu\nu\lambda]} \right\} \equiv 0. \quad (40)$$

Dabei soll  $[\mu\nu\lambda]$  bedeuten, daß über die drei durch zyklische Vertauschung von  $\mu, \nu, \lambda$  entstehenden Ausdrücke zu summieren ist.

Beweis: Nach (34) und (11) wird

$$X_{\mu\nu} ||\lambda = X_{\mu\nu} ||\lambda + \frac{1}{2J} (X_{\lambda\mu} J_{|\nu} + X_{\nu\lambda} J_{|\mu}); \quad (41)$$

also in der Tat

$$\left\{ \frac{X_{\mu\nu} ||\lambda}{J} - \frac{X_{\mu\nu} J_{|\lambda}}{J^2} \right\}_{[\mu\nu\lambda]} = 0. \quad (42)$$

§ 10. Endlich benötigen wir noch einen für die Kongruenzrechnung geeigneten Ersatz für die Operation der Verjüngung. Wir bilden aus dem Tensor  $A_{\sigma\mu_1 \dots \mu_m}^{v_1 \dots v_n}$  die „Kongruenz-Verjüngung“:

$$A_{(\varrho)\mu_1 \dots \mu_m}^{(e)v_1 \dots v_n} = A_{\varrho\mu_1 \dots \mu_m}^{v_1 \dots v_n} - \frac{X_{\varrho} X^{\sigma}}{J} A_{\sigma\mu_1 \dots \mu_m}^{v_1 \dots v_n}. \quad (43)$$

Diese Operation ist offenbar im Kongruenz-Sinne eindeutig: Ersetzt man den ursprünglichen Tensor  $A_{\sigma}^e \dots$  durch einen ihm kongruenten  $B_{\sigma}^e \dots$ , so ist auch  $A_{(\varrho)}^{(e)} \dots \equiv B_{(\varrho)}^{(e)} \dots$ .

Zum Beispiel wird wegen (11) und (2):

$$\left. \begin{aligned} X_{\mu(\varrho)} X_{\cdot}^{(e)} &= X_{\mu}^e X_{\nu\varrho} - \frac{J_{|\mu} J_{|\nu}}{J}; \\ X_{(\mu)(\varrho)} X^{(\mu)(e)} &= X_{\mu\varrho} X^{\mu e} - 2g^{\mu\varrho} \frac{J_{|\mu} J_{|\varrho}}{J}. \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Man kann diese zweite Art der Verjüngung auch so erläutern: Aus einem Vektor  $a^{\nu}$  leitet sich gemäß (23) in eindeutiger (und linearer) Weise ein Vektor

$$a^{(\nu)} = a^{\nu} - X^{\nu} \frac{X_{\sigma} a^{\sigma}}{J} \quad (45)$$

ab, welcher  $\equiv a^{\nu}$  ist und die Eigenschaft  $a^{(\nu)} X_{\nu} = 0$  besitzt. Entsprechend ist aus einem allgemeinen Tensor  $T^{\nu} \dots$  ein ihm kongruenter

$$T^{(\nu)} \dots = T^{\nu} \dots - X^{\nu} \frac{X_{\sigma} T^{\sigma} \dots}{J} \quad (46)$$

mit  $X_{\nu} T^{(\nu)} \dots = 0$  zu bilden, und dieser Vorgang kann auf beliebig viele der Indizes des Tensors  $T^{\nu} \dots$  ausgedehnt werden. (Wobei es auf die Reihenfolge nicht ankommt). Dann erhält  $A_{(\varrho)}^{(e)} \dots$  von selbst die in (43) angegebene Bedeutung.

Es wird z. B.:

$$X_{(\nu)} = 0; \quad (46)$$

$$X_{(\mu)(\nu)} = X_{\mu\nu} + \frac{X_{\mu} J_{|\nu} - X_{\nu} J_{|\mu}}{J}; \quad (47)$$

$$g_{(\mu)(\nu)} = g_{\mu\nu} - \frac{X_{\mu} X_{\nu}}{J}; \quad (48)$$

aus (47) kann man wiederum die untere Gleichung (44) erhalten.

### 3. Kapitel. Zusammenhang der fünfdimensionalen und vierdimensionalen Metrik und Differentiation

§ 11. Wir sind nun vorbereitet, die Übersetzung fünfdimensionaler Gleichungen in vierdimensionale vollständig durchzuführen. Den aus einem fünfdimensionalen Tensor  $T^{\mu_1 \dots \mu_m \nu_1 \dots \nu_n}$  abgeleiteten fünf- und vierdimensional gemischten Tensor

$$T^{\mu_1 \dots \mu_m \nu_1 \dots \nu_n}_{\mu_1 \dots \mu_m} = g^l_{\nu} T^{\mu_1 \dots \mu_m \nu_1 \dots \nu_n}_{\mu_1 \dots \mu_m} \quad (49)$$

nennen wir die Verkürzung des Tensors  $T^{\mu_1 \dots \mu_m \nu_1 \dots \nu_n}$  in bezug auf den Index  $\lambda$ . Wir definieren mit Benutzung von (22) und  $(g_{kl}) = (g^{kl})^{-1}$ :

$$g^{\lambda}_{\lambda} = g_{ik} g^k_{\lambda} g^{\lambda}_{\lambda}, \quad (50)$$

was offenbar

$$g^{\lambda}_{\lambda} g^{\lambda}_{\lambda} = \delta^{\lambda}_{\lambda} \quad (51)$$

zur Folge hat, und verwenden  $g^{\lambda}_{\lambda}$  analog zur Verkürzung eines unteren Tensorindex.

Die so definierte Operation der Verkürzung ist nach (50) vertauschbar mit der Operation des Heraus- und Herunterziehens der Tensorindizes:

$$g^{\mu}_{\mu} (g^{\mu\nu} T_{\nu} \dots) = g^{\mu\nu} (g^{\mu}_{\mu} T_{\nu} \dots); \quad (52)$$

man erhält also durch Verkürzung eines (rein fünfdimensionalen oder bereits gemischten) Tensors in bezug auf einen Index  $\lambda$  stets denselben gemischten Tensor, einerlei, ob  $\lambda$  bzw.  $l$  oben oder unten geschrieben werden.

Gemäß § 4 ist die Gleichung  $T^{\lambda} \dots = 0$  (wo  $T^{\lambda} \dots$  bereits ein gemischter Tensor sein kann) gleichbedeutend mit  $T^{\lambda} \dots = 0$  und  $X_{\lambda} T^{\lambda} \dots = 0$ ; infolgedessen kann jede fünfdimensionale Tensorgleichung  $T^{\mu_1 \dots \mu_m \nu_1 \dots \nu_n} = 0$  schließlich in rein vierdimensionale Tensorgleichungen zerspalten werden.

Durch vollständige Verkürzung eines Tensors in bezug auf alle griechischen Indizes erhalten wir seine Verkürzung schlechthin, also einen vierdimensionalen Tensor. Der Vergleich mit § 4 lehrt nun: Satz 1. Zwei Tensoren  $A^{\mu_1 \dots \mu_m \nu_1 \dots \nu_n}_{\mu_1 \dots \mu_m \nu_1 \dots \nu_n}$  und  $B^{\mu_1 \dots \mu_m \nu_1 \dots \nu_n}_{\mu_1 \dots \mu_m \nu_1 \dots \nu_n}$  haben genau dann die gleiche Verkürzung, wenn sie kongruent sind.

§ 12. Durch Verkürzung des Tensors  $g_{\mu\nu}$  bzw.  $g^{\mu\nu}$  oder  $\delta^{\mu}_{\nu}$  erhalten wir  $g_{m\nu} = g^{\mu}_{\mu} g_{\mu\nu}$  bzw.  $g^{m\nu} = g^{\mu}_{\mu} g^{\mu\nu}$  oder  $g^m_{\nu}$  und  $g^{\mu}_m$ ; durch vollständige Verkürzung sodann  $g_{mn}$  bzw.  $g^{mn}$  oder  $\delta^m_n$ . Man darf bei der hier angewandten Bezeichnungsweise allerdings nicht einzelne Komponenten herausgreifen, ohne dabei zu sagen, zu welchem Tensor sie gehören; z. B. könnte mit  $g_{11}$ , wenn nähere Angaben fehlen, eine Komponente von  $g_{\mu\nu}$  oder  $g_{mn}$  oder  $g_{m\nu}$  oder  $g_{\mu n}$  gemeint sein.

Für den durch (45) gegebenen Vektor  $a^{(\lambda)}$  behaupten wir nun

$$a^{(\lambda)} = g^{\lambda}_{\lambda} a^{\lambda}, \quad (53)$$

wo  $a^{\lambda}$  also die Verkürzung von  $a^{(\lambda)}$  ist. Denn der Vektor (53) ist  $\equiv a^{\lambda}$  (weil er nach

(52) ebenfalls die Verkürzung  $a^l$  hat), und er hat nach (19) auch die Eigenschaft  $a^{(2)} X_\lambda = 0$ . Entsprechend ist für jeden Tensor:

$$T^{(2)} \dots = g^l T^l \dots, \quad (54)$$

also die Verjüngung

$$T_{(\lambda)}^{(2)} \dots = T_l^l \dots. \quad (55)$$

Satz 2. Für die Verkürzung  $T_k^l \dots$  eines Tensors  $T_\alpha^{\beta} \dots$  ist die vierdimensionale Verjüngung  $T_l^l \dots$  gleich der Kongruenz-Verjüngung  $T_{(\lambda)}^{(\lambda)} \dots$ .

Beispielsweise wird

$$g_l^i g_\mu^j = \delta_{(e)}^i \delta_\mu^{(e)} = \delta_\mu^i - \frac{1}{J} X^i X_\mu. \quad (56)$$

§ 13. Für die vollständigen Verkürzungen, also die rein vierdimensionalen Tensoren, können wir die vierdimensionale kovariante Differentiation  $a_{k||l}$  definieren. Wir behaupten nun:

Satz 3. Ist  $T_\mu^{\alpha} \dots$  ein beliebiger fünfdimensionaler Tensor, und  $T_m^l \dots$  seine Verkürzung, so ist  $T_m^l \dots ||_k$  die Verkürzung der affinen Ableitung  $T_\mu^{\alpha} \dots |||_{\alpha}$ .

Beweis: Wir wollen  $T_m^l \dots ||_k$  zunächst einfach definieren als Verkürzung von  $T_\mu^{\alpha} |||_{\alpha}$ , und dann zeigen, daß die so definierte Ableitung alle kennzeichnenden Eigenschaften der kovarianten Differentiation besitzt. Das ist im wesentlichen schon geschehen in § 8. Unsere Definition entspricht den Axiomen (A) bis (D), und wir haben nur noch zu zeigen, daß auch (E) erfüllt ist:

$$a_{k||l} - a_{l||k} = a_{k|l} - a_{l|k}. \quad (57)$$

Nun ist offenbar, da  $a_k$  nur von den  $x^l$  abhängt:

$$a_{k|l} = a_{k|l} g_l^l; \quad (58)$$

also folgern wir aus

$$a_n = g_n^k a_k + X_n \frac{X^\sigma a_\sigma}{J}, \quad (59)$$

daß

$$a_{n|l} = g_{n|l}^k a_k + g_{n|l}^k a_{k|l} g_l^l + X_{n|l} \frac{X^\sigma a_\sigma}{J} \quad (60)$$

ist; und daraus wird durch Differenzbildung und Verkürzung, unter Beachtung von (51):

$$\begin{aligned} a_{m|n} - a_{n|m} &= g_m^\mu g_n^\nu \left( a_{\mu|\nu} - a_{\nu|\mu} + X_{\mu\nu} \frac{X^\sigma a_\sigma}{J} \right) \\ &= g_m^\mu g_n^\nu (a_{\mu||\nu} - a_{\nu||\mu}). \end{aligned} \quad (61)$$

§ 14. Die erzielten Ergebnisse erlauben uns, folgende allgemeine Vorschrift für die Verkürzung einer fünfdimensionalen Tensorgleichung zu einer vierdimensionalen auszusprechen: Formulieren wir die fünfdimensionale Gleichung so, daß darin weder die kovariante Differentiation, noch die Operation der gewöhnlichen Verjüngung vorkommt, sondern statt dessen nur die obige affine Differentiation und die Kongruenz-Verjüngung, so kann die Gleichung unmittelbar als vierdimensionale Gleichung gelesen werden.

Beispielsweise lesen wir aus (40) jetzt unmittelbar ab: Wenn der antisymmetrische Tensor  $F_{kl}$  definiert wird als Verkürzung von  $\frac{1}{J} X_{\kappa\lambda}$ , so ist  $F_{kl}$  Rotation eines Viererpotentials. Diese Tatsache, die dazu Anlaß gibt,  $F_{kl}$  als den Sechservektor der elektromagnetischen Feldstärken zu deuten, ist unter der einschränkenden Voraussetzung  $J = \text{const}$  bei Pauli a. a. O. auf anderem Wege bewiesen worden.

Beispiele für die Anwendung der Kongruenzverjüngung unter gleichzeitiger Beachtung von Satz 3 und von (39), gemäß (55), sind:

$$J_{|k} J_{|l} g^{kl} = J_{|\mu} J_{|\nu} g^{\mu\nu}; \quad (62)$$

$$\left. \begin{aligned} J_{||\mu||(\nu)} g^{\mu(\nu)} &= J_{||\mu||\nu} g^{\mu\nu} - \frac{1}{J} J_{|\mu||\nu} X^\nu X^\mu \\ &= J_{||\mu||\nu} g^{\mu\nu} + \frac{1}{J} J_{|\mu} X_{||\nu}^\mu X^\nu \\ &= J_{||\mu||\nu} g^{\mu\nu} - \frac{1}{2J} J_{|\mu} J_{|\nu} g^{\mu\nu}; \end{aligned} \right\} \quad (63)$$

$$J_{||k||l} g^{kl} = J_{||\mu||(\nu)} g^{\mu(\nu)}, \quad (64)$$

also

$$J_{||k||l} g^{kl} = J_{||\mu||\nu} g^{\mu\nu} - \frac{1}{2J} J_{|k} J_{|l} g^{kl}. \quad (65)$$

Entsprechend erhalten wir aus (38), (11), (16) die Kongruenz

$$\left. \begin{aligned} G_{\mu l \nu}^l &\equiv G_{\mu(\lambda)\nu}^{(\lambda)} \equiv R_{\mu\lambda\nu}^{\lambda} - \frac{1}{2J} J_{||\mu||\nu} \\ &\quad - \frac{1}{2J} X_{\sigma\nu} X_{\mu}^{\sigma} + \frac{3}{4J^2} J_{|\nu} J_{|\mu}; \end{aligned} \right\} \quad (66)$$

also wegen (39), (44);

$$G_{\mu l \nu}^l \equiv R_{\mu\nu} - \frac{1}{2J} J_{||\mu||\nu} - \frac{1}{2J} X_{(\sigma)\nu} X_{\mu}^{(\sigma)} + \frac{1}{4J^2} J_{|\mu} J_{|\nu}. \quad (67)$$

Für den verjüngten vierdimensionalen Krümmungstensor ergibt sich also

$$G_{mn}^* = R_{mn} - \frac{1}{2J} J_{||m||n} - \frac{J}{2} F_{mk} F_n^k + \frac{1}{4J^2} J_{|m} J_{|n}, \quad (68)$$

wobei  $R_{mn}$  entsprechend unserer allgemeinen Bezeichnungsweise die Verkürzung von  $R_{\mu\nu}$  ist.

Einige weitere Folgerungen sollen in einer gesonderten Note besprochen werden. — Die Feldgleichungen unserer erweiterten projektiven Relativitätstheorie sind gemeinsam mit Cl. Müller erörtert worden<sup>\*)</sup>; ihre Bedeutung für die Kosmologie wird in weiteren Noten behandelt werden. Hinsichtlich ihrer physikalischen Bedeutung ist die Invariante  $J$  proportional mit der Gravitationskonstanten  $\kappa$ .

<sup>\*)</sup> P. Jordan u. Cl. Müller, Z. f. Naturforschg. (im Erscheinen).



# **Druck- und Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes einiger Legierungen**

## **I. Einleitende Versuche<sup>1)</sup>**

**Von H. Ebert und J. Gielessen**

(Mit 13 Abbildungen)

### **Inhaltsübersicht**

Untersucht wurden einige Legierungen aus Zweistoff- und Dreistoffsystemen auf Druck- und Temperaturkoeffizienten. Dazu kamen noch einige Legierungen, die sich als Material für Präzisionswiderstände gut eignen.

2 Cu-Legierungen mit Cr-Zusatz und 2 weitere mit Ni- und Cr-Zusatz, sowie Konstantan wurden untersucht.

Bei den Ag-Mn-Legierungen konnte die Kurve des Druckkoeffizienten des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von Mn-Zusatz vervollständigt werden. Die Ag-Legierung mit etwa 15 Gew.-% Mn scheint den größten Druckkoeffizienten von etwa  $3,7 \times 10^{-6}$  je at zu haben.

An Au-Legierungen wurden 3 mit 70% Au und verschiedenen Legierungsanteilen, eine Legierung mit 60% Au und 2 weitere Au-Legierungen untersucht. Der vermutliche Verlauf der Kurve des Druckkoeffizienten in Abhängigkeit vom Mn-Gehalt konnte festgelegt werden.

In die Untersuchung wurden noch bekannte Legierungen mit einbezogen, wie Invar, Thermostan und der Widerstandswerkstoff Urdox der Fa. Osram.

Es zeigt sich, daß zwischen Temperatur- und Druckkoeffizient einer Legierung eine Beziehung besteht. Erzielt man eine Änderung, so sind beide derart miteinander verknüpft, daß mit wachsendem Temperaturkoeffizienten der Druckkoeffizient kleiner wird.

Der Fortschritt in der Möglichkeit, sehr hohe Drucke zu erzeugen, bedingt die Notwendigkeit, für die neuerschlossenen Druckbereiche Meßverfahren zu entwickeln. Ein möglicher Weg ist in einer Abhandlung über die Druckskala der PTR<sup>2)</sup> — zunächst bis etwa 20000 at — ausführlich aufgezeigt worden.

Da Flüssigkeitsmanometer für derart hohe Drucke versagen, Kolbenmanometer einen erheblichen Aufwand verlangen und elastische Manometer — wenigstens nach augenblicklicher Lage der Dinge — nicht zuverlässig genug sind, hat sich als praktisches Gebrauchsgerät das elektrische Widerstandsmanometer gezeigt.

<sup>1)</sup> Bei der Durchführung der Versuche leisteten der Technische Sekretär, Herr Beck, und die Laborantin, Frl. Bischoff, wertvolle Hilfe.

<sup>2)</sup> H. Ebert, Über die Druckskala der PTR bis etwa 20000 at. (Die Drucklegung wird vorbereitet.)

Das Widerstandsmanometer besteht aus der Drahtspule und dem Spulenhalter (s. Abb. 1). Dieser besitzt 2 gegeneinander isolierte Elektroden. Die äußere (A), deren Gestalt sich nach dem zur Verfügung stehenden Einbauraum bei der Druckapparatur richtet, ist verdickt und dichtet die Elektrode zum Druckraum hin ab. Als Dichtungsmaterial werden 2 Stahl- und eine Zinkscheibe verwandt. Die innere Elektrode (B) ist in ihrem, dem Druckraum zugewandten Teil hohl kegelförmig ausgebildet, derart, daß die Kegel-Basis zum Druckraum

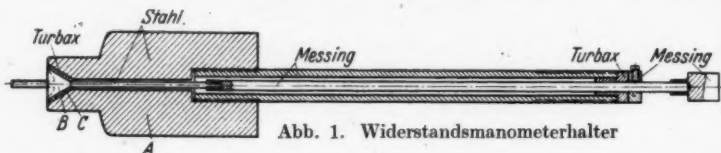


Abb. 1. Widerstandsmanometerhalter

liegt und etwas ausgehöhlt ist. Dadurch wird erreicht, daß die Scherkräfte, die die Turbaxisolierschicht (C) zwischen den beiden Elektroden zerstören, nicht voll zur Wirkung kommen, da durch den Hohlkegel Komponenten des Druckes senkrecht zur Dichtungsfläche wirksam werden.

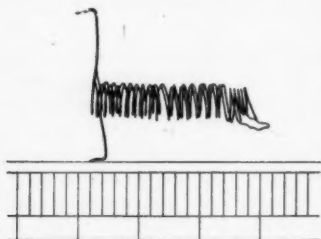


Abb. 2. Widerstandsmanometerspule

Beim Herrichten der Spule sind besondere Vorsichtsmaßnahmen erforderlich. Wesentlich ist, daß die Spule (Abb. 2) ohne jede mechanische Spannung bifilar gewickelt ist. Das geschieht am besten frei, ohne jede Unterlage, im Gegensatz zu der von B. S. Alexandrow und L. F. Wereschschagin<sup>3)</sup> angegebenen Wicklungsart in mehreren Schichten unter Fixierung derselben oder als Knäuel. Zusätzliche mechanische Spannungen überlagern sich sonst dem Druckeffekt und verfälschen die eigentlichen Druckkoeffizienten. Der Widerstand der Spule hat meistens einen Wert von etwa 10 Ohm, bedingt durch die Kompensationsapparatur, die bei diesem Wert am empfindlichsten ist. Der Druckkoeffizient des von uns benutzten Mangans beträgt  $+2,55 \times 10^{-6}$  je at.

Der Druck wird mit einer hydraulischen Presse<sup>4)</sup> erzeugt. Er wird mittels Druckwaage oder mittels eines Manganinwiderstandsmanometers gemessen. Im Hochdruckraum ist diesem Manometer gegenüber das zu untersuchende Widerstandsmaterial in Form eines Widerstandsmanometers angeordnet. Druckflüssigkeit war Paraffinöl.

Der Temperaturkoeffizient  $\alpha$  des elektrischen Widerstandes ist berechnet als relative Änderung des Widerstandes je Grad im Temperaturbereich 20 bis 35°; der Druckkoeffizient  $\gamma$  als relative Änderung je at. In den nachstehenden Ausführungen sind die angegebenen Werte in diesen Einheiten gerechnet. Es ist dabei der Zusatz je Grad bzw. je at fortgelassen.

Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes verdünnter Mischkristall-Legierungen verschiedener Metalle in Cu, Ag und Au ist bereits von

<sup>3)</sup> B. S. Alexandrow u. L. F. Wereschschagin, Z. techn. Physik (russisch) **9**, 843 (1939).

<sup>4)</sup> H. Ebert, Physik. Z. **36**, 388 (1935).

J. O. Linde<sup>\*)</sup> untersucht worden; ebenfalls der Druckkoeffizient dieser verdünnten Mischkristall-Legierungen in Cu, Ag und Au. Die Ergebnisse seiner Untersuchung zeigen die Abb. 3, 4 und 5. Zweck der jetzigen Untersuchung war es, einige Kurven zu vervollständigen, weitere Materialien in die Untersuchung mit einzubeziehen und den Druckbereich zu erweitern. Vorläufig begnügten wir uns mit einem Druckbereich bis zu etwa 5500 kp/cm<sup>2</sup>.

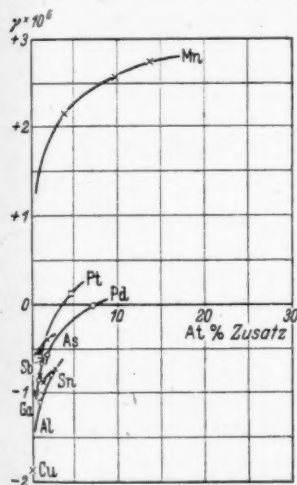


Abb. 3. Druckkoeffizient einiger Cu-Legierungen in Abhängigkeit vom Zusatz in At.-%

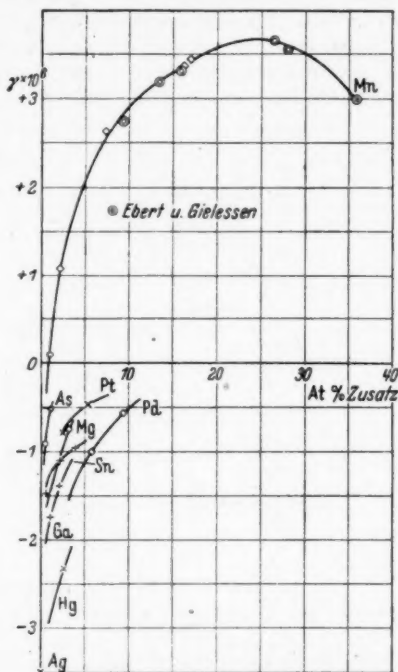


Abb. 4. Druckkoeffizient einiger Ag-Legierungen in Abhängigkeit vom Zusatz in At.-%

Ein Teil der Stoffe stand in fertigem Zustand, als Draht von 0,15 mm  $\varnothing$ , zur Verfügung, ein anderer ist im Magnetischen Labor der PTR, Abt. II erschmolzen worden<sup>\*)</sup>. Dann wurden die Proben ausgehämert, zu Draht von 0,15 mm  $\varnothing$  ausgezogen, mit Cellonlack BP 756 farblos bespritzt und bei 160° getrocknet.

Im einzelnen ergab sich bei den verschiedenen Legierungen folgendes Verhalten:

Invar (64 Fe, 36 Ni) (Abb. 6, 7) hat einen Druckkoeffizienten  $\gamma$  von  $-1,15 \times 10^{-6}$  und einen Temperaturkoeffizienten  $\alpha$  von  $+8,5 \times 10^{-4}$ . Die Einstellung des Widerstandswertes unter Druck ist etwas träge.

Urdox als hochohmiger Widerstand von 3–5000 Ohm mit dem kleinen Temperaturkoeffizienten  $\alpha$  von  $5 \times 10^{-6}$  besitzt den außerordentlich großen Druck-

<sup>\*)</sup> J. O. Linde, Ann. Physik 10, 52–70 (1931); 14, 353–366 (1932); 15, 219–248 (1932). Elektrische Widerstandseigenschaften der verdünnten Legierungen des Kupfers, Silbers und Goldes. Lund 1939, Gleerupskas Univ.-Bokhandeln.

<sup>\*)</sup> Für die wertvolle Hilfe wird den Herren des Magnetischen Labors, in Sonderheit Herrn Prof. Kussmann, auch an dieser Stelle bestens gedankt.

koeffizienten  $\gamma$  von  $-8,20 \times 10^{-6}$ . Es waren allerdings auch Nullpunktsänderungen zu verzeichnen. Die untersuchten Urdoxwiderstände waren nach dem Gesichtspunkt ausgesucht worden, daß die Widerstandskurve bei Zimmertemperatur einen Extremwert besitzt, d. h., daß sie einen kleinen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes hatten.

Andere Urdoxwiderstände mit größeren Temperaturkoeffizienten besaßen einen kleinen Druckkoeffizienten.

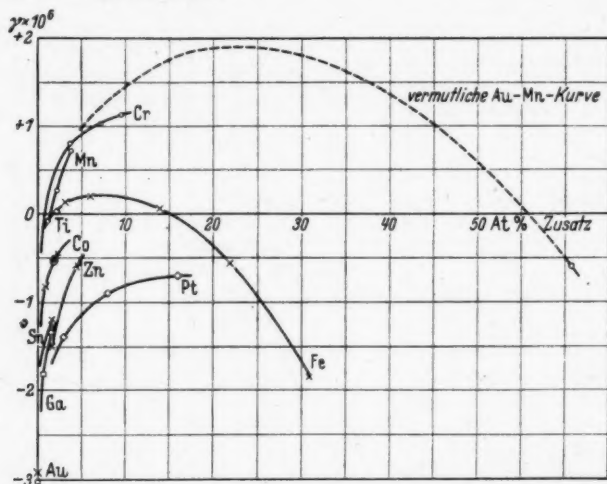


Abb. 5. Druckkoeffizient einiger Au-Legierungen in Abhängigkeit vom Zusatz in At-%

Es waren allerdings bei Druckanwendung Änderungen des Widerstandswertes beim Druck 0 zu verzeichnen, die zu ersten Bedenken gegen eine Verwendung dieses Materials trotz seines großen Druckkoeffizienten Anlaß geben.

Thermostan (Abb. 6, 7) hat einen Druckkoeffizienten  $\gamma = +0,75 \times 10^{-6}$  und einen Temperaturkoeffizienten  $\alpha = +1,6 \times 10^{-4}$ . Die Werte des ersteren schwanken etwas. Alterungsversuche an dieser Legierung sind nicht durchgeführt worden.

Aus der Reihe Pt-Mn (Abb. 6, 7) wurden die beiden Legierungen 99 Pt 1 Mn und 98 Pt 2 Mn untersucht: 99 Pt 1 Mn hat einen Druckkoeffizienten  $\gamma = -1,10 \times 10^{-6}$  und einen Temperaturkoeffizienten  $\alpha = +0,00164$ . Durch Mn-Zusatz werden die Werte geändert für 98 Pt 2 Mn in  $\gamma = -0,90 \times 10^{-6}$  und  $\alpha = +0,00105$ . Der Temperaturkoeffizient hat abgenommen, während der Druckkoeffizient größer geworden ist, d. h. in Richtung positiver Zahlen verschoben wird. Diesen Zusammenhang zwischen Druck- und Temperaturkoeffizienten werden wir noch häufiger in dieser Abhandlung finden<sup>7)</sup>. Die Einstellung der Widerstandswerte ist etwas träge; die Druckabhängigkeit scheint nicht linear zu sein. Die Zahlenwerte des Koeffizienten  $\alpha$  sind Mittelwerte. Alterungsversuche sind an diesen beiden Legierungen nicht unternommen worden.

<sup>7)</sup> Überlegungen über die Wirkung von Zug- und Druck-Spannungen auf die elektrische Leitfähigkeit reiner Metalle führten A. Michels [Ann. Phys. (4) 85, 770-780 (1928)] zu ähnlichen Ergebnissen.

Cu-Legierungen wurden als verdünnte Lösungen von Mischkristall-Legierungen auf Druck- und Temperaturkoeffizienten unter Zusatz von Al, Sb, As, Ga, Mn, Pd, Pt, Sn von J. O. Linde<sup>a)</sup> untersucht; siehe Abb. 3. Ein Zusatz von Mangan wirkt sich am stärksten auf den Druckkoeffizienten des Cu aus. Die am häufigsten gebrauchte Legierung ist das Manganin mit einer Zusammensetzung von 86 Cu, 12 Mn und 2 Ni. Sie hat einen Druckkoeffizienten zwischen 2,3 und  $2,6 \times 10^{-8}$  (Manganin Abb. 6, 7). Dieser Wert ist abhängig von der Zusammen-

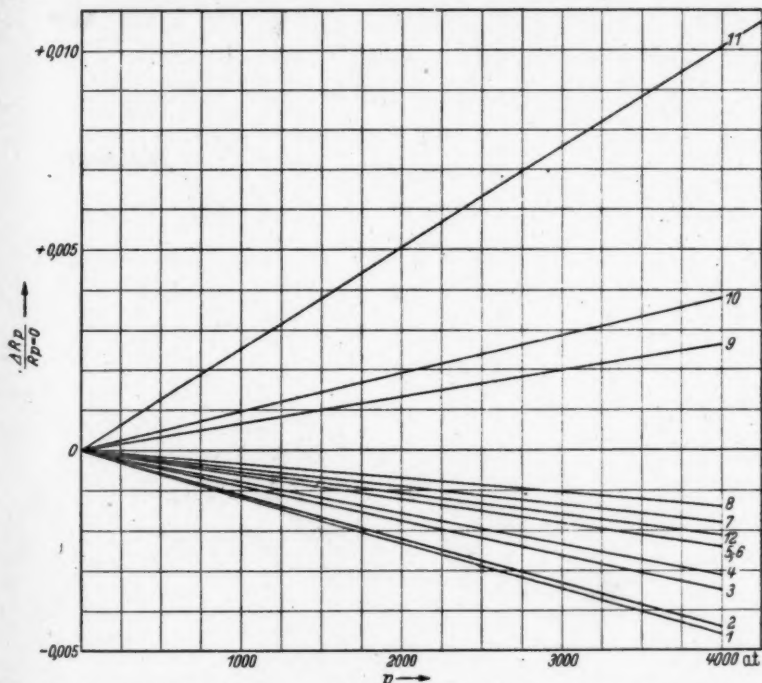


Abb. 6. Druckabhängigkeit des elektrischen Widerstandes einiger Legierungen

- |                        |                          |                       |
|------------------------|--------------------------|-----------------------|
| 1. Invar (64 Fe 36 Ni) | 6. 70 Au 30 Mn           | 9. PA 74, mittelhart  |
| 2. 99 Pt 1 Mn          | 7. Konstantan mittelhart | 70 Au 26 Ag 3 Mg 1 Mn |
| 3. 98 Pt 2 Mn          | 53,8 Cu 45 Ni 1,2 Mn     | 10. Goldchrom         |
| 4. Thermostan          | 8. 70 Au 2,27 Mn 15,2 Cu | 11. Manganin          |
| 5. 60 Au 40 Konstantan | 12,4 Ni                  | 12. 99,45 Au 0,55 Co  |

setzung des Manganins und von der Wärmevorbehandlung des Materials. Nach der Kurve der Cu-Mn-Legierungen ist zu vermuten, daß weiterer Mn-Zusatz den Wert des Druckkoeffizienten noch etwas erhöhen wird. Eine wesentliche Erhöhung ist jedoch nicht zu erwarten.

Der Temperaturkoeffizient ist nach einer Wärmevorbehandlung, durch die auch ein optimaler Druckkoeffizient erreicht wird, recht klein. Den Zusammen-

<sup>a)</sup> J. O. Linde, a. a. O.

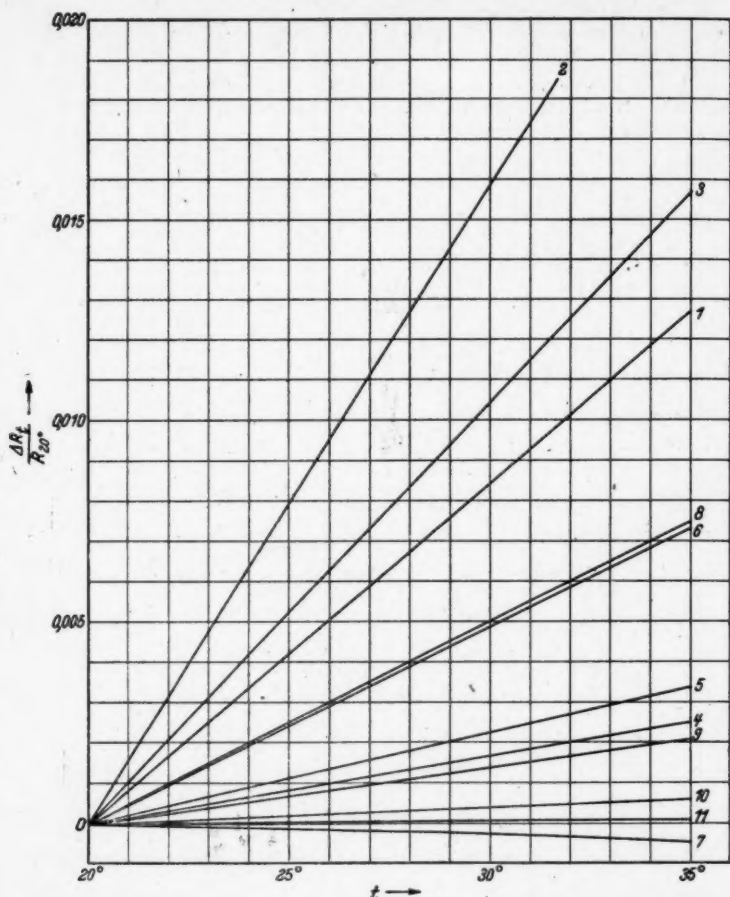


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes einiger Legierungen

- |                        |                          |                       |
|------------------------|--------------------------|-----------------------|
| 1. Invar (64 Fe 36 Ni) | 6. 70 Au 30 Mn           | 9. PA 74, mittelhart  |
| 2. 99 Pt 1 Mn          | 7. Konstantan mittelhart | 70 Au 26 Ag 3 Mg 1 Mn |
| 3. 98 Pt 2 Mn          | 53,8 Cu 45 Ni 1,2 Mn     | 10. Goldchrom         |
| 4. Thermostan          | 8. 70 Au 2,27 Mn 15,2 Cu | 11. Manganin          |
| 5. 60 Au 40 Konstantan | 12,4 Ni                  | 12. 99,45 Au 0,55 Co  |

hang zwischen Wärmevorbehandlung und Temperaturkoeffizient hat A. Schulze\*) bei seinen systematischen Untersuchungen des Manganins bezüglich seiner Brauchbarkeit als Werkstoff für Normalwiderstände untersucht. Auch betreffs des günstigsten Druckkoeffizienten gilt die Regel, daß emaillierter Draht praktisch alle Vorbedingungen erfüllt. Offensichtlich reicht die Temperatur bei dem Emailierungsvorgang aus, um das Manganin dem günstigsten Zustand nahe zu bringen.

\*) A. Schulze, Physik. Z. 38, 598—601 (1937); Z. Metallkde. 32, 317—319 (1940).



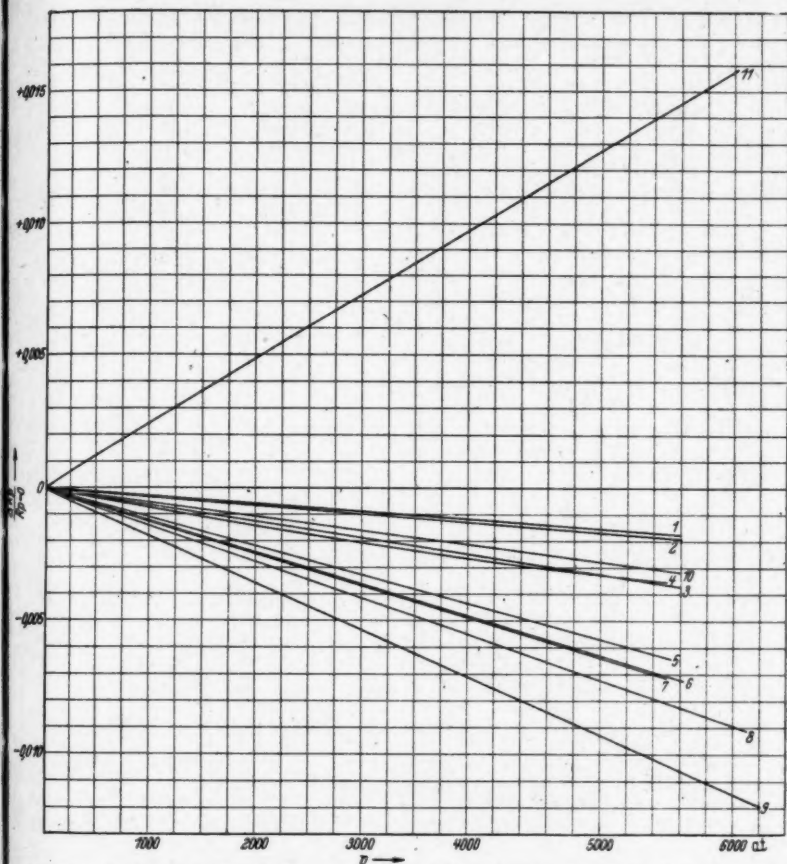


Abb. 8. Druckabhängigkeit des elektrischen Widerstandes einiger Cu-Cr-Legierungen

- |                                |                           |
|--------------------------------|---------------------------|
| 1. 91,5 Cu 8 Ni 0,5 Cr         | 7. 99,5 Cu 0,5 Cr         |
| 2. 91,5 Cu 8 Ni 0,5 Cr 200° 7h | 8. 99,5 Cu 0,5 Cr 200° 4h |
| 3. 87 Cu 8 Ni 5 Cr             | 9. Cu                     |
| 4. 87 Cu 8 Ni 5 Cr 200° 7h     | 10. Cr                    |
| 5. 95 Cu 5 Cr                  | 11. Manganin              |
| 6. 95 Cu 5 Cr 200° 4h          |                           |

Untersucht wurde Konstantan (53,8 Cu, 45 Ni, 1,2 Mn) (Abb. 6, 7). Auf Grund seines geringen Mn-Gehaltes besitzt es noch einen negativen Druckkoeffizienten  $\gamma = -0,45 \times 10^{-6}$ . Sein Temperaturkoeffizient ist  $\alpha = -0,00005$ . Änderungen des Widerstandswertes beim Druck 1 at nach Druckanwendung sind zu verzeichnen.

Cu-Cr-Legierungen waren bisher noch nicht untersucht. Cr ist in Cu bis 1,5% löslich, bis 37% Cr besteht ein heterogenes Gemisch. Untersucht wurden

die Legierungen 99,5 Cu 0,5 Cr, 95 Cu 5 Cr, 91,5 Cu 8 Ni 0,5 Cr und 87 Cu 8 Ni 5 Cr. Folgende Zusammenstellung und Abb. 8, 9 zeigen die Ergebnisse:

		$\alpha$	$\gamma \times 10^6$
99,5 Cu 0,5 Cr		0,00341	— 1,30 <sub>2</sub>
99,5 Cu 0,5 Cr	200° 8,5h bzw. 4h	0,00365	— 1,49
95 Cu 5 Cr		0,00316	— 1,16
95 Cu 5 Cr	200° 8,5h bzw. 4h	0,00335	— 1,30
91,5 Cu 8 Ni 0,5 Cr		0,00047	— 0,31
91,5 Cu 8 Ni 0,5 Cr	200° 8,5h bzw. 7h	0,00050	— 0,38
87 Cu 8 Ni 5 Cr		0,00056	— 0,64
87 Cu 8 Ni 5 Cr	200° 8,5h bzw. 7h	0,00057	— 0,69 <sup>10)</sup>

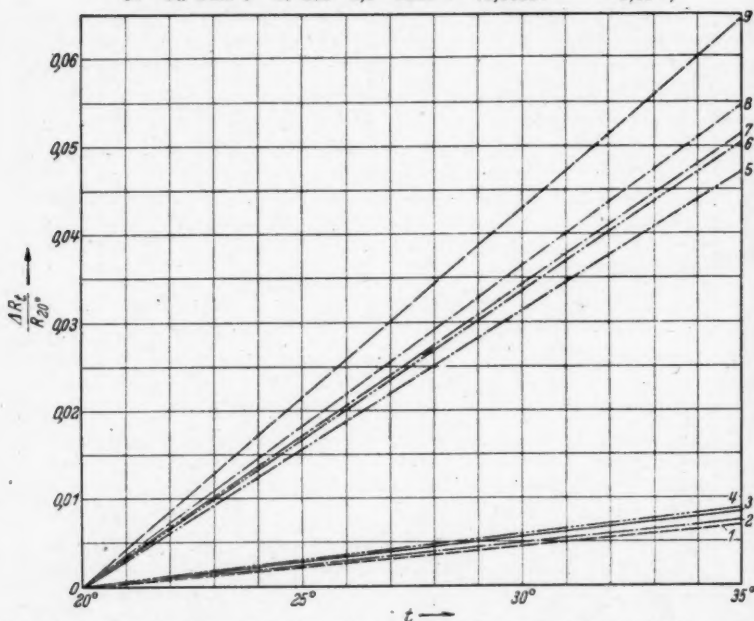


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes einiger Cu-Cr-Legierungen

- |                                  |                             |
|----------------------------------|-----------------------------|
| 1. 91,5 Cu 8 Ni 0,5 Cr           | 6. 95 Cu 5 Cr 200° 8,5h     |
| 2. 91,5 Cu 8 Ni 0,5 Cr 200° 8,5h | 7. 99,5 Cu 0,5 Cr           |
| 3. 87 Cu 8 Ni 5 Cr               | 8. 99,5 Cu 0,5 Cr 200° 8,5h |
| 4. 87 Cu 8 Ni 5 Cr 200° 8,5h     | 9. Cu                       |
| 5. 95 Cu 5 Cr                    |                             |

Durch Cr-Zusatz wird der Druckkoeffizient des Kupfers vergrößert, verkleinert dagegen der Temperaturkoeffizient. Setzt man noch Ni zu, so erhält man sowohl einen kleinen Druck- als auch Temperaturkoeffizienten. In diesem Legierungssystem sind Druck- und Temperaturkoeffizient derart miteinander verknüpft, daß mit wachsendem Temperaturkoeffizienten der absolute Betrag des Druckkoeffizienten wächst; werden die Legierungen mehrere Stunden bei 200° getempert, so wird der Temperaturkoeffizient vergrößert und der Druckkoeffizient im absoluten Betrage ebenfalls, d. h. nach negativen Zahlen verschoben.

<sup>10)</sup> Mittelwert, Druckabhängigkeit nicht linear.

J. O. Linde<sup>11)</sup> untersuchte den Druck- und Temperaturkoeffizienten verdünnter Ag-Mischkristall-Legierungen. Durch Zusatz von Hg, Ga, Sn, As, Mg, Mn, Pt, Pd wird der negative Druckkoeffizient des Silbers vergrößert, d. h. in Richtung positiver Zahlen verschoben. Durch Zusatz von Mn wird der Druckkoeffizient sogar positiv.

Es wurden Ag-Legierungen mit 5, 7,4, 15,5, 16,5 und 22 Gew.-% Mn hergestellt. Es zeigt sich, daß der Wert des Druckkoeffizienten durch ein Maximum geht und bei etwa 15% Mn einen Betrag von etwa  $3,7-3,8 \times 10^{-6}$  erreichen wird. Siehe Abb. 4, 10, 11 und Tabelle.

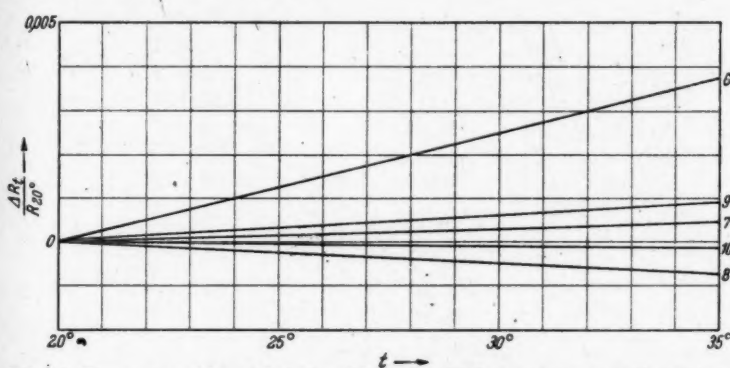


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Ag-Mn-Legierungen

6. 95 Ag 5 Mn

8. 84,5 Ag 15,5 Mn

10. 78 Ag 22 Mn

7. 92,6 Ag 7,4 Mn

9. 83,5 Ag 16,5 Mn

	$\gamma$	$\alpha$	
95 Ag 5 Mn	$+2,72 \times 10^{-6}$	$+0,00025$	kaltverformt
	$+2,50$	$+0,00035$	1b bei 350°
	$+1,35$	$+0,00080$	6h bei 600°
	$+2,50$	$+0,00035$	7h bei 220°
	$+2,30$	$+$	5h bei flüssiger Luft
92,6 Ag 7,4 Mn	$+3,20$	$+0,00003$	kaltverformt
84,5 Ag 15,5 Mn	$+3,66$	$-0,00006$	kaltverformt
83,5 Ag 16,5 Mn	$+3,55$	$+0,00006$	kaltverformt
	$+3,60$	$+0,00005$	7h bei 140°
78 Ag 22 Mn	$+3,00$	$-0,00001$	kaltverformt.

1. Messung  
2. Messung  
3. Messung  
4. Messung  
5. Messung

Die schon früher untersuchte Legierung mit 8,78 Mn<sup>12)</sup> zeigt, daß der Temperaturkoeffizient durch 10stündige Alterung bei 250° auf fast Null herabgedrückt werden kann, wobei das quadratische Glied sehr klein wird. Der Druckkoeffizient dieser Legierung beträgt im Anlieferungszustand (kaltverformt)  $\gamma = +2,2 \times 10^{-6}$  und erreicht nach Temperung (Temperaturkoeffizient fast Null) den Wert  $\gamma = +3,3 \times 10^{-6}$ .

In kaltverformtem Zustand beträgt der Druckkoeffizient der Legierung 95 Ag 5 Mn  $\gamma = +2,75 \times 10^{-6}$  und der Temperaturkoeffizient  $\alpha = -0,00025$ . Durch 1stündige Alterung bei 350° sinkt der Druckkoeffizient  $\gamma$  auf  $+2,5 \times 10^{-6}$ .

<sup>11)</sup> J. O. Linde, a. a. O.

<sup>12)</sup> A. Schulze, Physik. Z. 42, 385 (1941).

und der Temperaturkoeffizient  $\alpha$  steigt auf  $+0,00035$ . Wird die Legierung 6 Stunden bei  $600^\circ$  gealtert, so sinkt  $\gamma$  weiter ab auf  $+1,35 \times 10^{-6}$  und  $\alpha$  steigt auf  $+0,00080$ . Durch Alterung 7 Stunden bei  $220^\circ$  erreicht man die Werte  $\gamma = +2,50 \times 10^{-6}$  und  $\alpha = +0,00035$ . Die Behandlung mit flüssiger Luft von 5 Min. verwandelt den Druckkoeffizienten in  $\gamma = +2,30 \times 10^{-6}$ .

92,6 Ag 7,4 Mn hat in kaltverformtem Zustand die Werte  $\gamma = +3,20 \times 10^{-6}$ ,  $\alpha = +0,00003$ .

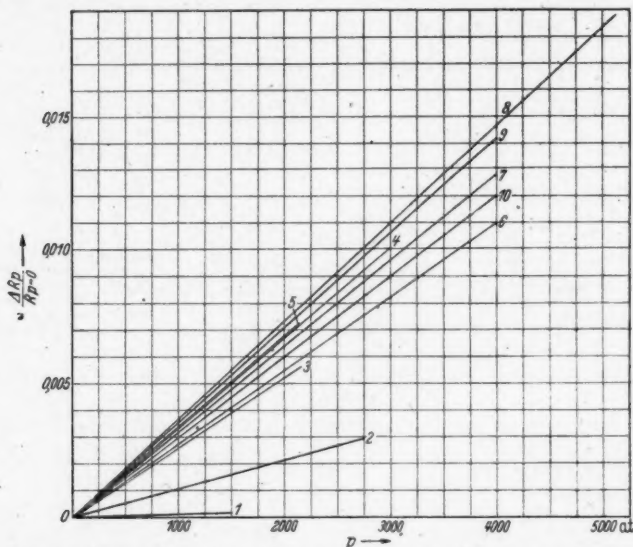


Abb. 11. Druckabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Ag-Mn-Legierungen

- |                                 |                                  |
|---------------------------------|----------------------------------|
| 1. 98,90 At.-% Ag 1,10 At.-% Mn | 6. 95 Gew.-% Ag 5 Gew.-% Mn      |
| 2. 97,90 At.-% Ag 2,10 At.-% Mn | 7. 92,6 Gew.-% Ag 7,4 Gew.-% Mn  |
| 3. 92,6 At.-% Ag 7,4 At.-% Mn   | 8. 84,5 Gew.-% Ag 15,5 Gew.-% Mn |
| 4. 84,1 At.-% Ag 15,9 At.-% Mn  | 9. 83,5 Gew.-% Ag 16,5 Gew.-% Mn |
| 5. 83,8 At.-% Ag 16,2 At.-% Mn  | 10. 78 Gew.-% Ag 22 Gew.-% Mn    |

Bei der Legierung 83,5 Ag 16,5 Mn findet man in kaltverformtem Zustand die Werte  $\gamma = +3,55 \times 10^{-6}$  und  $\alpha = +0,00006$ , nach Alterung von 7 Stunden bei  $140^\circ$  die Werte  $\gamma = +3,60$  und  $\alpha = +0,00005$ .

Die Legierung 84,5 Ag 15,5 Mn hat in kaltverformtem Zustand die Werte  $\gamma = +3,66 \times 10^{-6}$  und  $\alpha = -0,00006$ .

78 Ag 22 Mn zeigt die Werte  $\gamma = +3,0 \times 10^{-6}$  und  $\alpha = -0,00001$ .

Zusatz von Sn übt keinen so großen Einfluß wie Mn auf den Druckkoeffizienten des Ag aus: Bei 4 At.-% Sn-Zusatz ist der Druckkoeffizient noch immer negativ ( $-0,95 \times 10^{-6}$ ), während eine Legierung mit 4 At.-% Mn bereits einen Druckkoeffizienten von  $+1,8$  bis  $1,9 \times 10^{-6}$  haben würde.

Ag-Legierungen mit Mn- und Sn-Zusatz, die unter dem Namen NBW-Legierungen bekannt sind, wurden untersucht (Abb. 12 und 13). Sie zeichneten sich dadurch aus, daß sie einen kleinen Temperaturkoeffizienten, d. h. einen flachen

Verlauf der Temperatur-Widerstandskurve um Zimmertemperatur haben. Sie eignen sich sehr gut als Werkstoff für Präzisionswiderstände.

Die Zusammensetzung der Legierungen ist

	Ag	Mn	Sn
NBW 27 . .	91	1	7
NBW 87 . .	85	8	7
NBW 108 . .	82	10	8

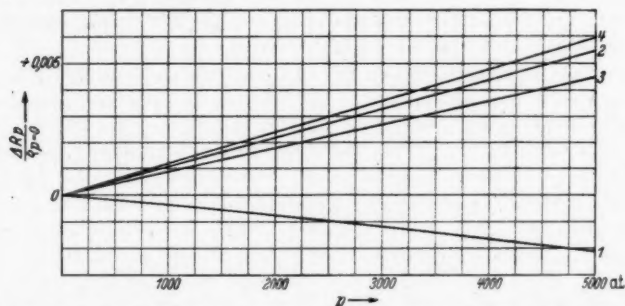


Abb. 12. Druckabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von NBW-Legierungen

1. NBW 27 2. NBW 108 a 3. NBW 108 b 4. NBW 87

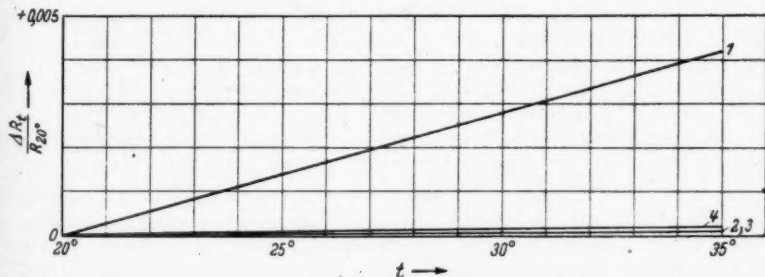


Abb. 13. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von NBW-Legierungen

1. NBW 27 2. NBW 108 a 3. NBW 108 b 4. NBW 87

Bei der Legierung NBW 27 wurde ein Druckkoeffizient  $\gamma = -0,42 \times 10^{-6}$  erhalten bei einem Temperaturkoeffizienten von  $+0,00028$ .

In der Legierung NBW 87 macht sich der größere Mn-Gehalt bei gleichem Sn-Gehalt bemerkbar. Der Druckkoeffizient dieser blank gealterten Legierung beträgt  $\gamma = +1,2 \times 10^{-6}$ . Der dazu gehörige Temperaturkoeffizient ist  $13 \times 10^{-6}$ .

2 Proben der Legierung NBW 108 lagen vor. Siehe Tabelle.

	Druckkoeffizient	Temperaturkoeffizient
NBW 27 . .	$-0,42 \times 10^{-6}$	$+0,00028$
NBW 87 . .	$+1,2$	$+0,000013$
NBW 108 a . .	$+1,1$	$-0,000002$
NBW 108 b . .	$+0,9$	$-0,0000025$

Vermutlich ist hier die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten nicht genau genug gewesen, denn mit kleiner werdendem Temperaturkoeffizienten (größere negative Zahl) bei einer Legierung soll der Druckkoeffizient anwachsen.

Die Widerstandsmaterialien NBW 139 und 173 wurden von A. Schulze<sup>13)</sup> untersucht. Erstere war spröde und ließ sich schlecht zu einem Spulenkörper verarbeiten. Trotzdem ihre elektrischen Eigenschaften gut waren, wurde diese Legierung als Material für Präzisionswiderstände auf Grund ihrer schlechten mechanischen Eigenschaften verworfen. Die Legierung NBW 173 besitzt gute elektrische und mechanische Eigenschaften, ist aber z. Z. nicht verfügbar, so daß keine Druckkoeffizienten untersucht werden konnten.

Verdünnte Gold-Mischkristall-Legierungen sind von J. O. Linde<sup>14)</sup> auf Druck- und Temperaturkoeffizienten untersucht worden. In Abb. 5 sind die Druckkoeffizienten der Legierungen mit Cr, Fe, Ga, Co, Mn, Pt, Ti, Zn und Sn dargestellt. Danach übt Cr bei geringem Zusatz den größten Einfluß auf den Au-Druckkoeffizienten aus. Bei mehr als 4 At.-% Zusatz löst Mn das Cr ab.

Au-Co-Legierungen besitzen bei Zusatz weniger At.-% Co kleine Temperaturkoeffizienten. Er sinkt von 4 v. T. auf 0. Da diese Legierungen aber große Thermokräfte gegen Cu besitzen, werden sie als Material für Normalwiderstände verworfen. Der Einfluß von Co auf den Druckkoeffizienten von Au ist nicht groß. Als Normalwiderstandsmaterial sind getemperte Au-Co-Legierungen gut zu verwenden.

An Au-Co-Legierungen stand die Legierung 99,45 Au 0,55 Co zur Verfügung. Ihr Druckkoeffizient ist  $\gamma = -0,53 \times 10^{-6}$ . Der Temperaturkoeffizient ist nicht weiter bestimmt worden.

Untersucht wurden weitere Au-Legierungen.

Gold-Chrom (unbekannter Zusammensetzung) hat einen Druckkoeffizienten  $\gamma = +1,0 \times 10^{-6}$  und einen Temperaturkoeffizienten  $\alpha = 40,5 \times 10^{-6}$ .

3 Legierungen mit 70% Au und verschiedenen Legierungsanteilen, sowie eine weitere Legierung mit 60% Au wurden untersucht.

In folgender Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt, siehe Abb. 6 und 7.

	Druckkoeffizient	Temperaturkoeffizient
70 Au 26 Ag 3 Mg 1 Mn, PA 74 . . . . .	$+0,7 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-4}$
70 Au 30 Mn . . . . .	-0,6	4,9
70 Au 15,2 Cu 12,4 Ni 2,27 Mn . . . . .	-0,4	5,2
60 Au 40 Konstantan . . . . .	-0,6	2,25
99,45 Au 0,55 Co . . . . .	-0,53	—

Es ließ sich die Kurve des Druckkoeffizienten der Au-Mn-Legierungen vervollständigen und wurde in Abb. 5 als vermutliche Au-Mn-Kurve eingezeichnet. Sie stellt vermutlich die Kurve des größten Druckkoeffizienten bei Au-Legierungen dar.

Der Einfluß von Mn ist bei Zusatz gleicher Atom-Prozente am größten bei den Ag-Mn-Legierungen. Bei den Cu- und Au-Legierungen ist er etwa gleich groß.

<sup>13)</sup> A. Schulze, Physik. Z. 42, 6—13 (1941).

<sup>14)</sup> J. O. Linde, a. a. O.



## **Die Abhängigkeit des normalen Kathodenfalls von der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode. I**

**Von R. Seeliger und W. Bartholomeyczky**

(Mit 7 Abbildungen)

### **Inhaltsübersicht**

Der normale Kathodenfall (nKF) ist nach üblicher Auffassung eine für jede Kombination Kathodenmetall/Füllgas charakteristische Konstante, wobei allerdings eine erhebliche Streuung um einen „Kurswert“ zugestanden wird, der als solcher in den Tabellen der Lehr- und Handbücher verzeichnet ist. Diese Streuung wird man teils auf den Reinheitszustand des Gases, teils auf den Oberflächenzustand der Kathode zu schieben haben, abgesehen natürlich von den bekannten Verschiedenheiten der Kathodenfallwerte, die durch die verschiedenen Definitionsmöglichkeiten bzw. Meßmethoden bedingt sind. Bezüglich des Gases liegen die Dinge grundsätzlich (wenn auch nicht praktisch-experimentell) ziemlich einfach und die Sachlage kann hier wohl im wesentlichen als geklärt gelten. Bezüglich der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode hingegen ist man davon noch weit entfernt und kann wie bei der Lösung so mancher Probleme der Grenzflächenphysik vorläufig wohl kaum etwas anderes tun, als in möglichst systematischen Versuchen das Beobachtungsmaterial<sup>1)</sup> zu vervollständigen. Dazu soll nun die vorliegende Untersuchung einen Beitrag liefern, der auch methodisch für weitere Arbeiten nützlich sein kann. Wir stützen uns dabei auf ein sehr umfangreiches Versuchsmaterial, das zusammenzutragen wir uns seit langem bemüht haben. Zunächst haben wir versucht, daraus — es handelt sich um eine Menge von an sich ziemlich unübersichtlichen Einzelbefunden — das Wichtigste zusammenzustellen und zu ordnen.

Auch unter sehr sauberen (allerdings noch nicht „extremsauberen“) Versuchsbedingungen, wie sie sich durch die übliche vorbereitende Formierung des Entladungsrohres erzielen lassen, ist der normale Kathodenfall keine definierte Konstante. Es treten während des Brennens der Entladung noch recht beträchtliche, bis zu etlichen Zehner Volt betragende Änderungen ein. Diese Änderungen sind

<sup>1)</sup> Vgl. dazu R. Seeliger, Physik der Gasentladungen S. 283ff. (II. Aufl.); J. Taylor, Diss. Utrecht 1927, Kap. 3; T. J. Campan, Physik. Z. **32**, 593 (1931).

jedoch nicht auf Änderungen allein in der Zusammensetzung des Gases zurückzuführen, weil sie für die Brennkathode und die Brennanode sogar qualitativ, d. h. der Richtung nach, verschieden sind, sondern auch — und wahrscheinlich sogar überwiegend — auf Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden. Ein wohldefinierter Kathodenfallwert stellt sich jedoch ein bei genügend langem Brennen als Kathode; er liegt für Eisen/Neon bei  $130 \pm 1$  V (Brenniveau). Einen zweiten, wenn auch nicht so scharf festliegenden, so doch gut reproduzierbar herstellbaren Kathodenfallwert kann man erhalten durch genügend langes Glühen (Auswirlen); er liegt bei etwa 170 V (Glühniveau). Wie weit bei diesen Effekten eine Änderung der Gasbeladung oder der Oberflächenstruktur eine Rolle spielt, muß noch offen bleiben. Von besonderem Interesse wäre natürlich ein Effekt der letzteren Art, aber es ist uns bisher nicht gelungen, dafür einen wirklich bündigen Beweis zu erbringen. Immerhin spricht für einen Struktureffekt, daß fortgesetztes Glühen und fortgesetzte Beanspruchung durch eine Entladung zu Kathodenfallwerten führen, die um etliche Zehner Volt verschieden sind, weil man annehmen sollte, daß beide Operationen bezüglich der Gasbeladung in derselben Richtung, nämlich in Richtung einer zunehmenden „Reinigung“ der Oberfläche wirken.

Beim Brennen sowohl wie beim Glühen werden von der Oberfläche einer Elektrode geringe Fremdgasmengen frei, die dann ihrerseits den Kathodenfall an anderen, im übrigen unbeeinflussten Elektroden verändern. Auch diese Änderungen sind nicht allein als Volumeffekte zu betrachten, weil sie ebenfalls nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ verschieden sein können je nach dem Zustand, in dem sich die betreffende Elektrode befindet. Bei fortgesetzter Erzeugung derartiger Fremdgase geht der Kathodenfall durch ein noch über dem Glühniveau liegendes Maximum und scheint sich dann einem dritten, einigermaßen definierten Wert zu nähern; er liegt bei etwa 190 V (Gasbeladungsniveau?).

Die beobachteten Änderungen des Kathodenfalls hängen sicher — wie dies im Vorhergehenden bereits zum Ausdruck gebracht wurde — zusammen mit Änderungen der „Oberflächenbeschaffenheit“ der Kathode. Wenn aber vorwiegend Oberflächeneffekte und nicht Volumeffekte (d. h. Effekte z. B. nach Art des Penningeffekts) die Ursache sind, muß natürlich letzten Endes eine Änderung der Größe  $\gamma$  den beobachteten Kathodenfalländerungen zugrunde liegen. Es läßt sich dann leicht abschätzen, daß man Änderungen von  $\gamma$  annehmen müßte, wie sie aus den Arbeiten über  $\gamma$  bereits bekannt sind, d. h. also, daß man hier jedenfalls auf keine bedenkliehen quantitativen Schwierigkeiten kommen würde. Für eine solche Abschätzung genügt es, das einfache v. Engel-Steenbecksche Kathodenfallmodell<sup>2)</sup> zugrunde zu legen, für das zwischen dem normalen Kathodenfall  $V$  und  $\gamma$  der Zusammenhang besteht

$$V = C \cdot \ln(1 + 1/\gamma).$$

Hieraus folgt, wenn man für zwei Oberflächenzustände einführt  $k = \gamma_2/\gamma_1$

$$\frac{V_1 - V_2}{V_1} = \frac{\Delta V}{V} = 1 - \frac{\ln(1 + 1/k\gamma_1)}{\ln(1 + 1/\gamma_1)}$$

<sup>2)</sup> A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen II, S. 69ff.

Da nun  $\gamma$  von der Größenordnung 0,1 ... 0,01 ist, ergibt sich, daß eine Verminderung des  $V$  um z. B. 25%, die so immerhin schon recht groß angesetzt ist, zurückzuführen sein würde auf eine Vergrößerung des  $\gamma$  auf das 2 ... 3,5fache.

Unabhängig von den einschlägigen grenzflächenphysikalischen Problemen erhebt sich natürlich nun auch von neuem die Frage nach der absoluten Größe des normalen Kathodenfalls als einer für jede Kombination Kathodenmetall/Gas definierten reproduzierbaren Konstanten, auch wenn man sich für eine bestimmte Meßmethode entschieden hat und extreme Reinheit des Gases voraussetzt. Einerseits wird man als das derzeitige Endresultat aller der vielen experimentellen Bemühungen um die Bestimmung normaler Kathodenfallwerte leider wohl nur einen Verzicht auf die Möglichkeit verzeichnen können<sup>3)</sup>, solche Werte anzugeben, andererseits jedoch scheint es nach unseren Ergebnissen („Brenniveau“) einen durchaus befriedigend reproduzierbaren „normalen Kathodenfall“ zu geben, der sich gut als Standardwert eignen dürfte.

### 1. Versuchsmethodik

Vorausgeschickt sei, daß der nKF als die minimale Brennspannung bei festem Elektrodenabstand gemessen wurde. Dies einfache Verfahren war fast zwangsläufig das gegebene wegen der Langwierigkeit und großen Zahl der durchzuführenden Messungen und wegen der Forderung, mit möglichst weitgehend thermisch behandelbaren und damit möglichst einfachen Röhren zu arbeiten. Es war jedoch andererseits für unsere Zwecke kaum mit Nachteilen verknüpft, weil es uns im wesentlichen auf die Feststellung nur von Änderungen des nKF ankam. Allerdings muß man bei der Verwertung der Ergebnisse insofern vorsichtig sein, als die für verschiedene Fülldrucke sich ergebenden Werte des nKF natürlich nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar sind. Die minimale Brennspannung hatte nämlich in den benutzten Röhren ein Minimum bei etwa 20 ... 25 Torr und hierauf beziehen sich auch alle absoluten Zahlenangaben im Text. Da wir jedoch erst im Verlauf der wie schon erwähnt sehr langwierigen Untersuchungen die im folgenden geschilderten Zusammenhänge erkannten und aus praktischen Gründen (Abkürzung der Versuchsdauer) ein Teil der Messungen bei tieferen Drucken vorgenommen worden war, standen uns zur Zeichnung instruktiver und typischer Abbildungsbeispiele nicht immer Meßreihen zur Verfügung, die sich auf den genannten Druckbereich bezogen. Dies ist zu beachten bei einer quantitativen Auswertung der Figuren, die über Aussagen über Relativwerte des nKF hinausgeht.

Die benutzten Röhren enthielten im allgemeinen mehrere (bis zu fünf) räumlich voneinander getrennte Elektrodenpaare (vgl. Abb. 1), die unabhängig voneinander durch Hochfrequenz ausgeglüht oder durch eine Entladung belastet werden konnten. Die Elektroden bestanden aus vakuumgeschmolzenem Elektrolyteisen in Gestalt rechteckiger Bleche von  $2 \times 5$  cm Größe und etwa 0,5 mm Dicke, die sich in einem Abstand von etwa 1 cm gegenüberstanden. Gewöhnliches

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. Mierdel-Dosse, Der elektrische Strom im Hochvakuum und in Gasen S. 301; M. G. Druyvesteyn u. F. M. Penning, Rev. mod. Physics 12, 132 (1920). Erinnert sei insbesondere an die in diesem Zusammenhang oft genannte Arbeit von E. W. Pike, Z. Physik 90, 319 (1934).

technisches Eisen verschiedener Herkunft ergab keine wesentlich anderen Resultate als das Reineisen. Eisen wurde gewählt, weil wir für seine Behandlung aus früheren Untersuchungen über die Gasauzehrung bereits über viele Erfahrungen verfügten. Als Füllgas diente stets Neon, weil es uns in hinreichender Menge zur Verfügung stand. Die Röhren wurden in üblicher Weise mehrere Stunden bei mindestens  $400^\circ$  im Ofen ausgeheizt und jedes Elektrodenpaar mindestens 6 Stunden bei rund  $1000^\circ$  im Hochvakuum ausgewirbelt, wobei selbstverständlich zwischen dem Rohr und dem letzten Hahn dauernd in flüssiger Luft gekühlte Fallen lagen. Dann erfolgte die Füllung mit „spektralreinem“ Neon, teils unmittelbar aus dem Vorratsgefäß, teils über Magnesium- oder Bariumgetter, worauf das Rohr abgeschmolzen wurde. Alle weiteren Änderungen an der Füllung wurden über magnetisch zertrümmerbare Glasspitzenverschlüsse vorgenommen.

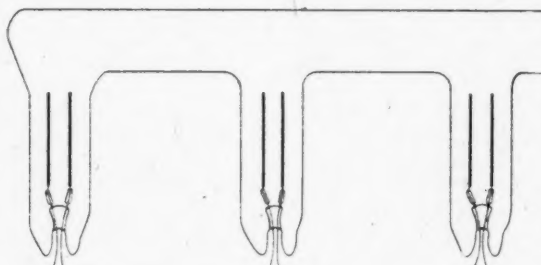


Abb. 1. Aufbau und Versuchsröhre

Unsere Röhren waren so dimensioniert, daß auf  $50\text{ cm}^2$  Elektrodenfläche etwa  $200\text{ cm}^3$  Gasvolumen kamen. Eine Abschätzung ergibt hieraus, daß eine monomolekulare Adsorptionsschicht auf den Elektroden bei der Abdampfung eine Drucksteigerung von der Größenordnung  $10^{-2}$  Torr bewirken würde. Da nun nach unseren Erfahrungen beim Abschmelzen eines Rohres es durchaus möglich ist, daß eine entsprechende Fremdgasmenge entsteht, da auch bei der Zertrümmerung der Glasspitzen in den magnetischen Verschlüssen derartige Gasmengen freierwerden können, und da auch vorgeschaltete Getterröhren beim Füllen Fremdgasmengen von der genannten Größenordnung durchlassen können, dürfte es praktisch nicht möglich sein, in einem abgeschmolzenen Versuchrohr von Fremdgas wirklich freie Elektrodenoberflächen zu erhalten, wenn die Elektroden nach dem Abschmelzen nicht noch einer weiteren Behandlung unterzogen werden. Man kann jedoch annehmen, daß dann durch Ausglühen der Elektroden oder durch Abtrommeln des Fremdgases durch die Entladung selbst reine Oberflächen zu erhalten sind, wenn durch einen Getterspiegel oder Bestäubungsniederschlag das befreite Fremdgas weggefangen wird. Jedenfalls konnten wir so mit einiger Geduld soweit kommen, daß die Elektroden beim weiteren Erhitzen oder Betrommeln Fremdgas in irgendwie nachweisbaren Mengen nicht mehr abgeben, d. h. daß auf ihnen dann nur noch unwesentliche Spuren von Fremdgasen bzw. überhaupt unvertreibbares Fremdgas vorhanden sein konnten.

## 2. Änderungen des nKF beim Brennen einer Entladung

Nach dem Abschmelzen eines Rohres haben die nKF seiner sämtlichen Elektroden bis auf 1 ... 5 V übereinstimmende Werte (in verschiedenen, auf gleichen Druck gefüllten Röhren ist die Übereinstimmung viel weniger gut; die nKF unterscheiden sich hier um Beträge von 10 ... 20 V). Wird nun eine der Elektroden als Kathode einer Entladung belastet, so nimmt der nKF einer solchen „Brennkathode“ ab und strebt einem wesentlich, nämlich um Zehner Volt tieferen

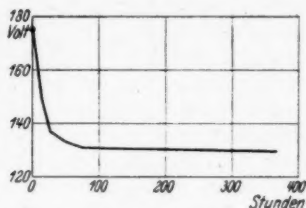


Abb. 2. Änderung des nKF an einer Brennkathode

Wert zu. Abb. 2 zeigt dies an einem Beispiel. Die der Brennkathode gegenüberliegende „Brennanode“ zeigt dabei einen Anstieg des nKF von derselben Größenordnung, wobei zur Messung des nKF natürlich jeweils kurzzeitig umgepolt werden mußte. Die Änderungen der nKF der Brennelektroden sind insofern reversibel, als sich ihre Richtungen bei einer Umpolung der Belastungsentladung ebenfalls umkehren. Wenn also der nKF der Brennkathode kleiner, der der Brennanode größer geworden ist und man polt die Entladung zwischen den beiden Elektroden um, so nimmt nun der nKF der früher als Kathode, jetzt als Anode beanspruchten Elektrode zu, und umgekehrt für die andere Elektrode. Dies läßt sich beliebig oft wiederholen; die Abb. 3 zeigen zwei Ausschnitte aus solchen Meßreihen.

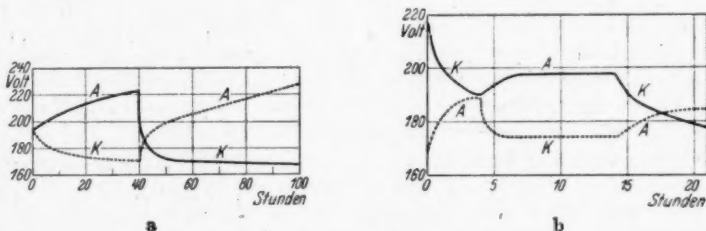


Abb. 3a u. b. Reversibilität der Änderung des nKF an einer Brennkathode und Brennanode

Der tiefste Wert, den der nKF bei fortgesetzter Belastung erreicht, ist bei demselben Druck bis auf  $\pm 1$  V reproduzierbar und nur die dazu erforderliche Zeit hängt von den Versuchsbedingungen ab. Sie nimmt rasch zu mit abnehmender Belastungsstromstärke und mit zunehmendem Druck und kann zwischen Einer und Hunderter Stunden liegen. Es ist zweckmäßig, für diesen tiefsten

Wert des nKF einen besonderen Namen einzuführen, nämlich „Brennniveau“, und ebenso für den dann erreichten Zustand der Elektrode, nämlich „Brennzustand“, weil es sich dabei offenbar um für Kathodenmetall und Gas Charakteristisches handelt. Wir haben für Reineisen als Brennniveau  $130 \pm 1$  V, für technisches Eisen 130 ... 132 V festgestellt.

Bei den eben beschriebenen Effekten des Abnehmens bzw. Zunehmens des nKF der Brennkathode bzw. Brennanode könnte es sich um Oberflächeneffekte (Änderung der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode) oder um Volumeffekte (Änderung des Gases) handeln, aber solche der letzteren Art können offenbar keine quantitativ überwiegende Rolle spielen. Es geht dies daraus hervor, daß die Änderungen für die Brennkathode und die Brennanode in umgekehrter Richtung gehen. Man muß also annehmen, daß sich die Oberflächenbeschaffenheit einer Elektrode, rückwirkend auf den Kathodenfall, durch ihre Beanspruchung als Kathode oder Anode irgendwie ändert, wofür im einzelnen nun allerdings zunächst noch eine ganze Reihe von Möglichkeiten denkbar sind. Es war zu erwarten und fand sich auch bestätigt, daß die Oberflächeneffekte im allgemeinen um so klarer und reiner zu Tage treten, je länger ein Rohr bereits in Benutzung ist, wobei sich insbesondere eine oftmalige abwechselnde Belastung der Brennelektroden als wirksam erwiesen hat. Vermutlich wird dabei Fremdgas von den Elektroden entfernt und in anderen Rohrteilen gebunden; das Rohr „beruhigt“ sich so allmählich, die Verhältnisse in ihm werden stationär, und die Einzelergebnisse werden recht gut reproduzierbar. In diesem Zustand konnten wir nun z. B. auch den erwähnten Anstieg des nKF an einer Brennanode genauer untersuchen, und zwar beziehen sich die folgenden Angaben auf eine Anode, die vorher als Kathode in den Brennzustand gebracht worden war. Der nKF steigt mit einer während der Belastungszeit abnehmenden Geschwindigkeit  $dV/dt$  an und nähert sich einem Höchstwert. Es hängt jedoch  $dV/dt$  von der Belastungsstromstärke  $i$  (d. h. vom Kathodenfall der Belastungsentladung) nicht in der Weise ab, daß es gegen den Wert null geht, wenn man diese immer kleiner wählt, sondern es gibt einen unteren Grenzwert für die Belastungsstromstärke, unterhalb welcher kein  $dV/dt > 0$  festzustellen ist. Die Abb. 4 zeigen den Verlauf von  $V(t)$  an zwei Beispielen und  $1/i \cdot dV/dt$ ; letztere Größe bezieht sich auf die Anfangswerte und auf die Mittelwerte über die jeweils erste Belastungstunde. Es liegt nahe, hieraus einen Zusammenhang zwischen dem Anstieg des nKF und der Bestäubung der Anode zu entnehmen, wenn man sich daran erinnert, daß es auch für die Kathodenzerstäubung eine Einsatzspannung gibt.

Zu erwähnen ist noch ein Effekt besonderer Art, der (auch unter den saubersten Bedingungen) bei Drucken von etwa 10 Torr an aufwärts auftritt<sup>4)</sup>. Die Entladung, die zunächst die ganze Kathodenoberfläche bedeckt, zieht sich im Verlauf des Brennens auf eine oder mehrere scharf begrenzte „Inseln“ zusammen, während die übrigen Oberflächenteile ganz oder fast ganz frei von der Entladung bleiben. Die Stromdichte auf den Inseln kann dabei um eine Größenordnung größer werden als die normale Stromdichte, so daß also das Hehlsche Gesetz auch nur angenähert nicht mehr gilt. Bei Steigerung der Stromstärke steigen Stromdichte und Kathodenfall an, aber erst bei Erreichung hoher Stromdichten (5 ... 10mal normal)

<sup>4)</sup> Es war dieser Effekt in der Gasentladungstechnik bereits bekannt und insbesondere in der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung eingehend untersucht worden.



greift dann die Entladung über die Inselfläche hinaus. Offenbar befinden sich auf der Kathode einer solchen Inselentladung Stellen mit besonders niedrigem KF, die sich durch das Brennen ausbilden, und die Entladung setzt solange nur an diesen Stellen an, als der KF der übrigen Flächenteile noch über der dem Inseln liegt. Auf der Anode entsteht ein getreues, nur etwas vergrößertes Bild der Inseln durch den sich ablagernden Zerstäubungsniederschlag, das man als „negative

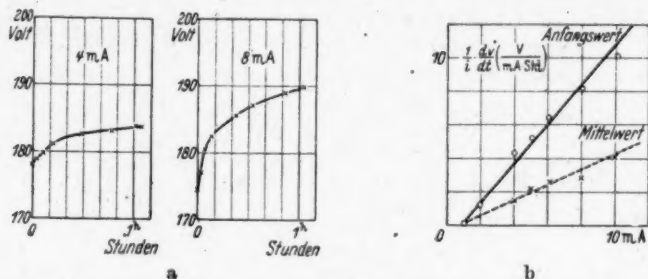


Abb. 4a u. b. Abhängigkeit der Änderung des nKF an einer Brennanode von der Belastungsstromstärke

Insel“ bezeichnen könnte. Es setzt nämlich beim Umpolen die Entladung nun nur an den bestäubungsbeschlagfreien Stellen an, d. h. die negativen Inseln sind offenbar Stellen mit besonders hohem KF, und erst bei genügend hoher Stromstärke greift sie deshalb auf die negativen Inseln über. Wir erwähnen diese Beobachtungen — die im einzelnen zu erklären uns trotz längerer Bemühungen noch nicht gelungen ist —, weil sie unmittelbar in Zusammenhang stehen dürften mit den im Vorhergehenden beschriebenen Befunden über die Änderungen des nKF an einer Brennelektrode.

### 3. Änderungen des nKF durch Fremdgase

An den im vorigen Abschnitt behandelten Änderungen des nKF durch eine Entladung sind, wie schon erwähnt wurde, sicher Oberflächeneffekte wesentlich beteiligt, mögen dies nun die Wirkungen von Änderungen in der Gasbeladung oder von Änderungen in der geometrischen Struktur der Oberfläche sein. Wichtige Ergänzungen des Beobachtungsmaterials ergaben sich nun daraus, daß Änderungen des nKF auch eintreten beim Ausglühen (Wirbeln) der Elektroden, und ferner aus einer genaueren Untersuchung der Änderungen des nKF, die dadurch an einer Elektrode eintreten, daß eine andere in demselben Rohr befindliche durch eine Entladung belastet oder gewirbelt wird.

Durch genügend lange fortgesetztes Wirbeln läßt sich erreichen, daß der nKF einen sich dann nicht mehr ändernden Wert annimmt. Auch dieser Endwert ist, wenn auch nicht so gut wie das Brenniveau, reproduzierbar. Er lag stets bei etwa 170 V, und wir möchten deshalb von einem ebenfalls einigermaßen definierten „Glühniveau“ bzw. „Glühzustand“ sprechen. Während aber das Brenniveau der überhaupt kleinste erzielbare nKF und deshalb natürlich nur von oben her zu erreichen ist, ist das Glühniveau von oben und von unten her zu

erreichen. So z. B. kann man eine Elektrode herunterbrennen auf das Brennniveau und kann sie dann durch Glühen wieder auf das Glühniveau heben, oder man kann andererseits ihren nKF durch Beanspruchung als Anode über das Glühniveau heben und ihn dann durch Glühen wieder auf dieses senken usw. Im einzelnen auf derartige Beobachtungen bei abwechselndem Glühen und Brennen einzugehen, ist wenig interessant. Bemerkenswert ist jedoch, daß sich durch oftmalige Wiederholung solcher Vorgänge ein Zustand erreichen ließ, in dem die Verhältnisse offenbar stationär geworden sind. Dann nämlich wiederholen sich die Werte des nKF in sehr gut reproduzierbarer Weise. Die Abb. 5 gibt dafür ein

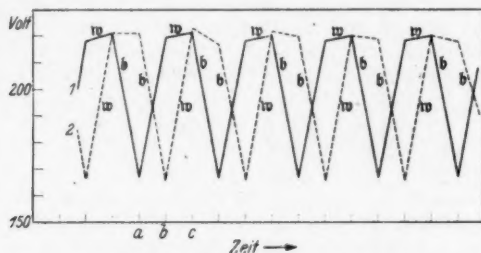


Abb. 5. Änderung des nKF durch Glühen und Brennen

Beispiel. Es bezieht sich auf ein Elektrodenpaar, bei dem die Elektroden abwechselnd gebrannt, d. h. durch eine Entladung beansprucht (b) (8 mA je etwa 20 Stdn.) und gewirbelt (w) wurden (helle Rotglut je etwa 30 Min.). Der durchgezogene Linienzug bezieht sich auf die eine (1), der punktierte auf die andere (2) Elektrode des Paares, Abszisse ist die Zeit, wobei jedoch quantitative Bedeutung haben lediglich die zu den Knickpunkten gehörenden Kathodenfallwerte. So z. B. liegen zwischen a und b etwa 20 Stunden, zwischen b und c etwa 30 Minuten, und die Kathodenfälle haben sich während dieser Zeiten auch nicht etwa linear geändert (und wurden auch nur jeweils am Anfang und am Ende jener Zeiten gemessen). Zwischen a und b war die Elektrode (1) Anode, Elektrode (2) Kathode einer Entladung, zwischen b und c wurden beide Elektroden ohne Entladung gemeinsam gewirbelt usw.

Von Interesse sind solche Befunde insbesondere in Verbindung mit weiteren Beobachtungen über die Wirkung von Fremdgasen auf den nKF. Von den verschiedenen Verfahren, Spuren von Fremdgasen in abgeschmolzenem Rohr zu erzeugen und ihre Wirkung auf den nKF zu untersuchen, haben wir am eingehendsten das folgende benutzt. Von einer Elektrode, der „Erzeugungselektrode“, werden Fremdgase durch Glühen (Wirbeln) oder durch Abtrommeln (Brennen) freigemacht und die Änderungen des nKF festgestellt, die dadurch an einer anderen der in demselben Rohr untergebrachten, dabei unbenutzten Elektrode bewirkt werden, die als „Testelektrode“ diente. Wie zu erwarten war, ist die Wirkung des durch Glühen oder Brennen erzeugten Fremdgases qualitativ die gleiche. Sie nimmt im allgemeinen ab mit zunehmender Entfernung der Testelektrode von der Erzeugungselektrode; es ist dies verständlich, weil unterwegs trotz der verhältnismäßig großen Rohrweite durch Adsorption an der Wand Fremdgas

verloren geht. Im einzelnen auf das zunächst sehr unübersichtliche Beobachtungsmaterial einzugehen, dürfte wenig ergiebig sein, nicht nur, weil die Ergebnisse nicht als quantitativ reproduzierbare zu bewerten sind, sondern auch, weil es ohne eine tragfähige theoretische Grundlage noch nicht möglich war, sie zu ordnen. Es lassen sich aber doch schon einige Feststellungen aus ihm entnehmen, die uns von grundsätzlicher Bedeutung zu sein scheinen. Wir beziehen uns dabei auf Beobachtungen an drei Elektrodenpaaren, von deren jedem stets dieselbe Elektrode als Kathode diente, beim Glühen (Auswirlen in einer über den betreffenden Rohrteil geschobenen Hochfrequenzspule) aber natürlich beide Elektroden erhitzt wurden. Die Wirkung des Glühens oder der Beanspruchung einer

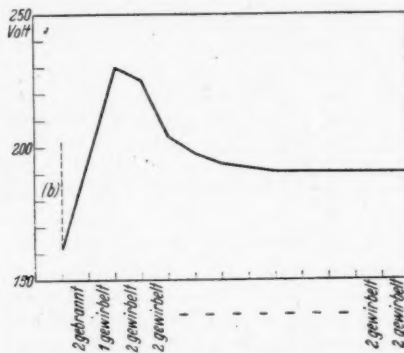


Abb. 6. Änderung des nKF durch Glühen und Brennen einer anderen Elektrode

Elektrode durch eine Entladung auf den nKF der beiden anderen, dabei gänzlich unbeansprucht bleibenden, kann positiv oder negativ sein, d. h. ihr nKF kann sich vergrößern oder verkleinern. Dies ist an sich nicht merkwürdig, wichtig jedoch ist, daß er zugleich an der einen zunehmen, an der anderen abnehmen kann, weil dadurch die Erklärung durch einen Volumeffekt allein offenbar ausschaltet; so z. B. fiel der nKF an einer Elektrode 1 um 10 V und stieg an einer Elektrode 2 um 31 V, wenn eine Elektrode 3 geglüht wurde. Dafür, ob nun die Änderung positiv oder negativ, klein oder groß ist, haben wir Gesetzmäßigkeiten noch nicht finden können, die sich in jedem Einzelfall bewährt hätten. Immerhin scheint sich eine Regel aus mehrfach qualitativ reproduzierten Versuchsserien entnehmen zu lassen. Es treten nämlich besonders große Änderungen auf, wenn der nKF weit entfernt ist von einem bei 190 ... 200 V liegenden und gegen die freiverdenden Fremdgas selbst augenscheinlich ziemlich unempfindlichen Wert, und die Änderungen gehen in der Richtung zu diesem Wert hin. Insbesondere ist also eine Kathode im Brennzustand oder in dessen Nähe besonders empfindlich. Dazu kommt aber noch eine andere Eigentümlichkeit. Wenn nämlich der nKF auf einen kleinen Wert heruntergebrannt worden ist, steigt er durch Glühen oder Entladungsbeanspruchung einer anderen Elektrode nicht monoton an, sondern er geht zunächst durch ein Maximum und sinkt dann erst von diesem bei weiterer Fremdgaserzeugung ab auf den genannten Wert. Die Abb. 6 gibt dafür ein be-

sonders schönes und wie es scheint in den Hauptzügen typisches Beispiel. Gemessen wurde an einer Elektrode 3, deren nKF durch kurzzeitiges Brennen (b) auf 162 V herabgedrückt worden war. Dann wurden die Elektroden 1 und 2 als Erzeugungselektroden für Fremdgas benutzt, indem sie teils geglüht, teils durch Entladungen beansprucht wurden. (An jeder dieser beiden Elektroden selbst, deren nKF infolge vorübergehender Beanspruchungen des Rohres zufällig bereits zwischen 190 und 200 V lagen, traten dabei keine nennenswerten Änderungen auf.)

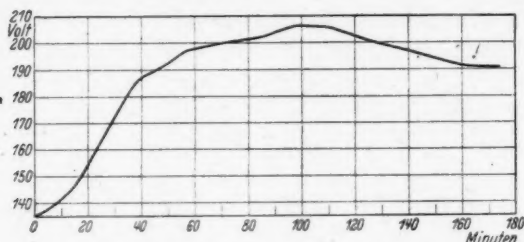


Abb. 7. Änderung des nKF durch Fremdgase

Das eigentümliche Maximum konnten wir auch noch auf einem ganz anderen Weg reproduzieren. Wir erzeugten nämlich das Fremdgas durch elektrisches Durchschmelzen eines dünnen Eisendrahtes, der sich in einem Nebenrohr befand, das mit dem Versuchsrohr durch ein Kapillarrohr verbunden war. Dieses war so dimensioniert, daß das entstehende Fremdgas nur so langsam in das Versuchsrohr hinüberdiffundieren konnte, daß bequem Zeit blieb, an der im Versuchsrohr untergebrachten Testelektrode die Änderungen des nKF zu verfolgen. Die Abb. 7 zeigt das Ergebnis eines Versuches. Es liegt nahe, anzunehmen, daß das Maximum gebunden ist an eine gewisse optimale Fremdgasmenge.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 15. 11. 1946.)

## **Messungen sehr geringer Ionisationen mit der Strömungs-Ionisationskammer nach G. Hoffmann**

**Von Lieselott Herforth, Berlin**

(Mit 6 Abbildungen)

### **Inhaltsübersicht**

In der vorliegenden Arbeit werden Bau und Arbeitsweise einer Strömungs-Ionisationskammer erstmalig beschrieben. Versuche mit  $\alpha$ -Strahlen und  $\beta$ -Strahlen wurden ausgeführt. Das Verhältnis aus spezifischer Ionisation von  $\alpha$ -Strahlen und  $\beta$ -Strahlen ergab sich etwa zu 100/1. Die Beziehung  $\alpha/p = f(E/p)$  wurde nachgeprüft. Übereinstimmung mit den im Engel-Steenbeck veröffentlichten absoluten Werten ergab sich nicht in allen Teilen.

Im Juni 1945 starb Professor G. Hoffmann, der Ordinarius für Experimentalphysik der Universität Leipzig. In den letzten Jahren beschäftigte ihn u. a. das Problem einer Strömungs-Ionisationskammer. Die Grundgedanken dieses Problems hat G. Hoffmann für eine Veröffentlichung im folgenden Vorbericht niedergeschrieben:

Die kernphysikalische Forschung verlangt auf ihrer experimentellen Seite eine immer weitere Verfeinerung der Meßmethoden, die nur dann zu leisten ist, wenn die Grundlagen des verwandten Meßvorganges immer klarer erkannt sind. Nachdem eine mittlere Entwicklungsstufe der Apparaturen erreicht ist, läßt nur sehr gründliche und systematische Forschung, manchmal sogar in einer ferner stehenden, auf den ersten Blick vielleicht unnötig scheinenden Arbeitsrichtung höhere Leistungen gewinnen. Es hat keinen Zweck, ohne Verbesserung der Methodik die Zahl der Arbeiten zu häufen, wenn die von verschiedenen Beobachtern erzielten Resultate mit weiten Fehlergrenzen hin und her schwanken.

Auf dem Gebiet der elektrischen Messung von Ionisationen, auf das wir uns im folgenden beschränken wollen, kann bei der elektrometrischen Messung von größeren Ionenmengen durch die Anwendung von Kompensationsmethoden die Beobachtungsunsicherheit bis auf  $10^{-5}$  des Gesamtbetrages ohne Schwierigkeit herabgedrückt werden. Handelt es sich um Messung von Einzelionenmengen, wie sie von Korpustularstrahlen auf kürzeren Wegstrecken gebildet werden, so existiert eine praktisch schwer verrückbare Grenze in der Richtung kleinster Elektrizitätsmengen. Eine Erfassung von Aufladungen unter 1000 E. Q. (elektrischen Elementar-Quanten) ist sehr schwierig, sowohl durch ein Elektrometer wie durch Röhrenschaltungen. Beim Elektrometer müßte die Grenze weiter

herabgesetzt werden können durch Anwendung höherer Hilfsspannungen. Die Grenze ist bedingt durch die unregelmäßige Brownsche Molekularbewegung des Elektrometersystems — W. Eggers<sup>1)</sup> hat seiner Zeit in ausführlicher Arbeit diese Vorgänge untersucht —. Als empfindlichstes Elektrometer ist das Öltröpfchen anzusprechen, das einzelne Elementarquanten anzeigt. Dieses Vorbild müßte eine weitere Verbesserung des Duantenelektrometers zum Muster nehmen, das durchaus noch nicht am Ende seiner Entwicklungsmöglichkeit steht. Immerhin werden allen mechanischen Apparaten gewisse Schwerfälligkeiten anhaften bleiben, so daß sie bei vielen Aufgaben der Forschung hinter der schnell reagierenden Elektronenröhre zurückbleiben müssen.

Welche Endleistungen durch Röhrenschaltungen in der Richtung kleinster Ionenmengen zu erzielen sind, ist von verschiedenen Autoren untersucht worden. Johnson<sup>2)</sup> kommt zu dem Resultat, daß bei Anwendung günstiger Röhren bis herab zu 150 E. Q. Beobachtungsmöglichkeit gegeben sein müßte. Die störenden Einflüsse, Widerstandsrauschen, Funkeffekt, Spannungsschwankungen, sind teils unvermeidlich, teils bei geschickter Auswahl stark reduzierbar, so daß keine allgemein gültige Grenze gegeben werden kann. Das praktisch Erreichbare liegt aber, wie erwähnt, zur Zeit bei rund 1000 E. Q.

Der Nachweis kleinerer Ionenmengen, erzeugt z. B. durch einen  $\beta$ -Strahl auf einer Luftstrecke von wenigen cm Länge, verlangt daher eine Vorverstärkung der Ionisation durch Ionenstoß, am einfachsten in einer zählrohrartigen Anordnung. Welche Vorgänge in einem Zählrohr ablaufen vom Einsetzen bis zum Auslösen der Entladung ist durch eine Reihe von Arbeiten<sup>3)</sup> geklärt worden. Bei den meisten Zählrohren lassen sich Spannungsbereiche angeben, in denen eine Proportionalverstärkung stattfindet in dem Sinn, daß die Größe der übergehenden Ladung mit der Zahl der gebildeten Primärionen proportional anwächst. Ein Zählrohr ist leicht so einzustellen, daß das  $\alpha$ -Teilchen gut registrierbare Ausschläge erzeugt, während das über hundertmal schwächer ionisierende  $\beta$ -Teilchen unmerklich ist. Steigert man aber die Verstärkung so weit, daß  $\beta$ -Teilchen registriert werden, dann bilden sich Entladungsstöße, deren Größe durch die angelegte Spannung, aber kaum noch durch die Zahl der Primärionen bedingt ist;  $\alpha$ -Teilchen heben sich nicht mehr wesentlich aus den  $\beta$ -Teilchen heraus. In den vielen Fällen, wo es nur auf die Existenz eines  $\beta$ -Strahles ankommt, auf Koinzidenzen von Strahlendurchgängen an verschiedenen Orten, genügt das Zählrohr vollkommen. Anders ist es bei der Frage nach der Ionisation eines einzelnen  $\beta$ -Strahles. Ein  $\beta$ -Strahl bildet bei Normaldruck in Luft etwa 50 Ionenpaare pro cm. Herrscht im Zählrohr ein üblicher Druck von  $\frac{1}{10}$  Atmosphäre, so ist die Zahl der Primärionen nur gleich 5 Ionen pro cm Weg im Zählrohr. Es ist also eine 200fache Verstärkung nötig, damit das  $\beta$ -Teilchen sich aus der allgemeinen Unruhe heraushebt. Wenn es möglich wäre, Ort der Ionisierung und Ort der Stoßionisation so voneinander zu trennen, daß das eine bei Normal-

<sup>1)</sup> W. Eggers, Ann. Physik 7, 833 (1930).

<sup>2)</sup> Johnson, Physic. Rev. 50, 170 (1936).

<sup>3)</sup> Vgl. z. B.: F. Burger-Scheidlin, Ann. Physik 12, 283 (1932); W. Schulze, Z. Physik 78, 92 (1932); C. Bosch, Ann. Physik 19, 65 (1934); S. Werner, Z. Physik 90, 384 (1934); 92, 705 (1934); E. Hennig u. R. Schade, Z. Physik 90, 957 (1934); G. Hertz, Z. Physik 106, 102 (1937); J. M. Lyshade u. J. N. Madsen, Z. Physik 108, 777 (1937); R. Shade, Z. techn. Physik 19, 594 (1938); H. Raether, Z. Physik 112, 464 (1939); H. Costa, Z. Physik 113, 531 (1939); 116, 598 (1940); Nawijn, Physica 9, 481 (1942); Nawijn u. Mulder, Physica 10, 513 (1943).



druck das andere bei genau einstellbarem Unterdruck sich vollzieht, könnte man bei nicht zu hohen Verstärkungszahlen nicht nur den Nachweis der Existenz, sondern auch eine größere Messung herbeiführen. Die im folgenden beschriebene Apparatur sucht dies durch eine Gasströmung zu erreichen.

Die beiden Räume sind durch eine oder mehrere sehr feine Öffnungen voneinander getrennt. Der mit großer Geschwindigkeit (Schallgeschwindigkeit) die Düsen passierende Gasstrom von sehr geringem Druck muß so eingestellt sein, daß die Ionisationskammer immer in etwa  $\frac{1}{100}$  Sekunde entleert wird. Damit die beim Ionisationsprozeß gebildeten Elektronen nicht, bevor sie in den anschließenden Stoßraum kommen, durch Anlagerung schwer beweglich werden, kann nicht einfach Luft genommen werden, sondern von Sauerstoffspuren gut gereinigter Stickstoff macht einen Kreislauf durch die Apparatur. Der Stoßraum kann sehr verschieden ausgebildet sein. Die in der folgenden Arbeit von meiner Mitarbeiterin Fräulein Herforth näher beschriebene Anordnung stellt die zweite Ausführungsform dar, die sich gut bewährt hat. Die Elektroden bestehen aus Messing, das nach längerem Betrieb geputzt werden muß, wenn sich Abscheidungen abgelagert haben. Bei gut gereinigtem Gas bleiben aber die zur Einleitung der Stoßionisation geeigneter Intensität notwendigen Spannungen sehr konstant über lange Zeit.

G. Hoffmann gab mir Gelegenheit, mit der von ihm konstruierten Kammer Messungen durchzuführen. Über die Messungen und ihre Resultate soll im folgenden berichtet werden.

In dem Vorbericht von G. Hoffmann wurden bereits die Grundgedanken zur Strömungs-Ionisationskammer entwickelt. Es ist möglich, die Ionisation eines einzelnen  $\beta$ -Strahls zu messen, wenn man den Raum der Ionisierung und den Raum der Stoßionisation voneinander trennt. Dies wird in der Strömungs-Ionisationskammer dadurch erreicht, daß man ein Gas durch eine sehr enge Düse strömen läßt. In dem Ionisationsraum vor der Düse herrscht ein hoher Druck; in dem Raum hinter der Düse, wo die Stoßionisation stattfindet, herrscht ein geringer Druck.

In der Strömungs-Ionisationskammer (Abb. 1) strömt zunächst ein Gas durch ein Sieb in eine Vorkammer von der Länge  $l = 2,1$  cm, der Breite  $2r = 0,6$  cm und dann durch eine Düse vom Durchmesser  $d = 0,03$  cm. Eine Pumpe sorgt für die ununterbrochene Strömung des Gases. Die Messingdüse wirkt als Kathode. Ein Messingstift ist der Düsenöffnung gegenüber im Abstand  $a = 0,18$  cm als Anode angebracht. Die Kathode ist der Form des Anodenstiftes angepaßt, um ein möglichst homogenes, elektrisches Feld  $E$  zu erzeugen. Das zu untersuchende Präparat, ein feiner zu einem Kügelchen ausgeschmolzener, aktivierter Silberdraht, wird dicht über der Vorkammer angebracht. An dieser Stelle ist der Innenraum der Vorkammer 0,12 cm weit durchbohrt und von der Außenluft mit einer  $6\mu$  dicken Aluminiumfolie abgeschlossen. Der Druck vor der Düse  $q$  wird mit einem Hg-Manometer, der Druck hinter der Düse  $p$  mit einem Ölmanometer gemessen.

Als strömendes Gas wird aus den erörterten Gründen Stickstoff aus einer im Handel befindlichen Bombe verwendet. Dieser wird zur Entfernung anderer Gase ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ) und sonstiger Verunreinigungen ( $H_2O$ , Öl, Staubteilchen) durch eine Reihe von Filtern und Öfen geschickt (Abb. 2). Das unmittelbar vor der Kammer befindliche Wattleiter hält letzte Verunreinigungen der Kammer fern.

Es ist zur Sauberhaltung der Kammer unbedingt nötig. Als besonders günstig erweisen sich die mit Kieselgel gefüllten Türmchen, welche ausgezeichnete Indikatoren für in der Apparatur vorhandene Feuchtigkeit sind.

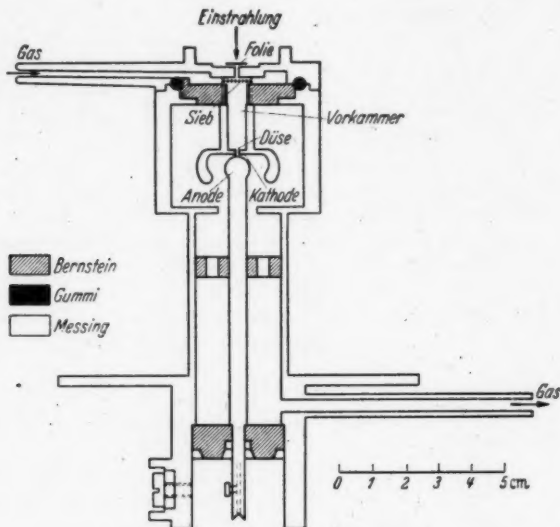
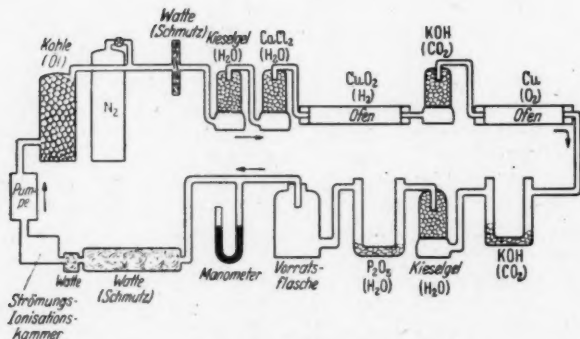


Abb. 1. Strömungs-Ionisationskammer

Abb. 2. N<sub>2</sub>-Reinigungsanlage

Die Pumpleistung wird so gewählt, daß bei einem Druck  $q$  von 760 mm Hg vor der Düse das Gas mit einer Geschwindigkeit  $v = 55$  Liter/Std. =  $15,3 \text{ cm}^3/\text{sec}$  strömt. Aus der Vorkammer vom Volumen  $v^2 \cdot \pi \cdot l = 0,593 \text{ cm}^3$  strömt somit das Gas in 0,04 sec ab. Die Strömungsgeschwindigkeit in der Düse vom Querschnitt  $d^2 \cdot \pi/4 = 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$  ist  $v = 2,16 \cdot 10^4 \text{ cm/sec}$ . Mit dieser Geschwin-

digkeit wird jedes Ion bzw. Elektron durch die Düse getrieben. Die Zeit, die das Elektron braucht, bis es die gegenüberliegende Elektrode erreicht, beträgt  $t = a/v = 8,3 \cdot 10^{-8}$  sec. Nach Anlegen einer Anodenspannung von ca. 1000 Volt und unter Berücksichtigung der Stoßionisation muß man mit Abscheidezeiten von  $10^{-7}$  bis  $10^{-8}$  sec rechnen. Diese Zeit ist klein genug, um störende Rekombinationseffekte auszuschließen.

Der Anodenstift ist mit dem Gitter einer Elektrometerröhre FP 54 verbunden. Die Röhre und der Gitterableitwiderstand von etwa  $10^{12}$  Ohm befinden sich in einem evakuierten, geerdeten Gehäuse. Die Impulse werden über eine AF 7 verstärkt. Von der AF 7 werden die Spannungsschöße auf die vertikalen Ablenkplatten eines Philipsoszillographen gegeben. Diese Ablenkplatten werden zum Zweck der Registrierung gleichzeitig an ein Torsionsgalvanometer nach Moll und van Dyck mit einer Einstellzeit von etwa  $1/100$  sec verbunden. Zur Registrierung wird weiterhin ein Lichtzeiger und eine durch einen Synchronmotor getriebene Trommel mit Siemensoszillographenpapier benötigt.

Zur Ermittlung der spezifischen Ionisation von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen ist es nötig, die Anordnung auf Ladungen zu eichen und den Verstärkungsfaktor  $T$  zu messen, wobei unter  $T$  der Quotient aus der Zahl der Elektronen nach der Stoßionisation und der Zahl der Primärelektronen verstanden werden soll. Zur Eichung der Anordnung auf Ladungen beeinflusst man auf das System Kathode-Anode mit bestimmten Spannungen bestimmte Ladungen. Zur Berechnung derselben muß die Kapazität des Systems, z. B. durch Vergleich mit einem Thomsonschen Normalkondensator<sup>4)</sup>, ermittelt werden. Die Kapazität des Systems ergibt sich zu 1,76 pF. — Man begeht keinen Fehler, wenn man die mit Influenzladungen erhaltenen Eichkurven zur Auswertung von Messungen benutzt, bei welchen Elektronen direkt an der Anode zur Abscheidung kommen. Baldinger und Huber<sup>5)</sup> haben dies für ihre Anordnung geprüft. Sie nahmen eine Verstärker-eichkurve mit Influenzladungen und eine zweite mit Po- $\alpha$ -Ladungen auf (durch allmähliches Näherücken des Po- $\alpha$ -Präparates). Die beiden Kurven stimmen überein. — Die Ausschläge des Lichtzeigers in mm sind in Ladungsmengen geeicht. In der Eichkurve Abb. 3 sind als Ordinatenwerte Ladungen in E. Q. (ein E. Q. =  $1,60 \cdot 10^{-19}$  C =  $4,80 \cdot 10^{-10}$  e. s. E.) und als Abszissenwerte die dazugehörigen Ausschläge des Lichtzeigers in mm aufgetragen. Man sieht aus der Eichkurve 3a, daß ihre Linearität bis zu Ausschlägen von 12 mm gewahrt ist, d. h. nur bis zu etwa  $2,7 \cdot 10^4$  E. Q. Die Empfindlichkeit beträgt im linearen Teil 22400 E. Q./mm Ausschlag. Um größere Ladungsmengen messen zu können, gibt man durch geeignete Potentiometerschaltung nur  $1/10$  der Spannungsschöße auf den Oszillographen und das Galvanometer. Man erhält dann eine Kurve, wie sie Abb. 3b zeigt.

Der Verstärkungsfaktor der gesamten Anordnung  $V$  ist das Produkt aus Verstärkungsfaktor  $M$  der Anordnung hinter der Kammer und Verstärkungsfaktor  $T$  an der Entladungsstrecke durch Stoßionisation, also  $V = T \cdot M$ . Die Eichkurve Abb. 3 mißt den Verstärkungsfaktor  $M$ . Durch Ändern der Daten des Verstärkers der AF 7, des Oszillographen und der Galvanometerstellung kann man  $M$  beliebig variieren. Der Verstärkungsfaktor  $T$ , der ein Maß für die Stoßionisation an der

<sup>4)</sup> Ziegert, Z. Physik 46, 668 (1928).

<sup>5)</sup> Baldinger u. Huber, Helv. phys. Acta 12, 330 (1939).

Entladungsstrecke ist, der Townsend-Verstärkung, hängt für ein bestimmtes Gas von der Feldstärke  $E = U/a$  und dem Druck  $p$  hinter der Düse ab. Da der Abstand  $a$  zwischen den Elektroden eine Konstante ist und innerhalb einer Messung auch der Gasdruck  $p$  konstant gehalten wird, ist der Verstärkungsfaktor  $T$  allein eine Funktion der Spannung  $U$  an der Stoßbahn. Bei hohen  $U$ -Werten wird  $T$  groß und allein abhängig von  $U$ , bei niedrigeren  $U$ -Werten wird  $T$  klein und außerdem vielleicht auch abhängig von der Zahl der Primärelektronen.

Es wird der Townsend-Verstärkungsfaktor  $T$  als Funktion der Spannung  $U$  an der Stoßbahn experimentell bestimmt. Das Silberkügelchen wird mit Radium aktiviert. Durch Zwischenschalten feinsten Lochblenden zwischen Präparat

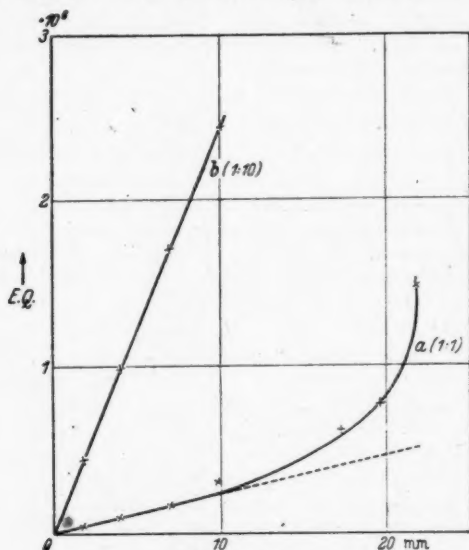


Abb. 3. Eichkurven

und der  $6\mu$ -Aluminiumfolie wird dafür gesorgt, daß Strahlen die Vorkammer nur senkrecht durchdringen und daß die Anzahl der registrierten Teilchen, um das Auswerten zu erleichtern, nicht zu groß wird (etwa 2520/Std.). Es werden dann noch weitere Aluminiumabsorber zwischen Lochblenden und Folie gebracht, damit nur  $\alpha$ -Strahlen der Reichweite 8,6 cm Luftäquivalent in die Kammer eindringen.

In der Meßreihe I mit reinem Stickstoff als strömendem Gas ist der Druck  $q$  vor der Düse 760 mm Hg, der Druck hinter der Düse  $p = 28$  mm Hg bei einer Temperatur von  $t = 18^\circ \text{C}$ . Die Teilchengröße bei einer bestimmten Abscheidenspannung  $U$  schwankt um einen Mittelwert herum, Abb. 4 (I) gibt diesen Mittelwert der Teilchen in E. Q. als eine Funktion der Abscheidenspannung wieder. Für Spannungen bis zu 510 Volt wird die Anzahl der registrierten Teilchen konstant gleich 76000. Dies ist die Anzahl der primär die Düse erreichenden Elektronen. 76000 Elektronen werden längs eines Weges von 2,1 cm, der Vorkammerlänge  $l$ ,

gebildet. Die Ionisation pro cm Weglänge ergibt sich somit zu 36 200 bei 760 mm Hg und 18° C. Für höhere Spannungen steigt die Zahl der E. Q., der Verstär-

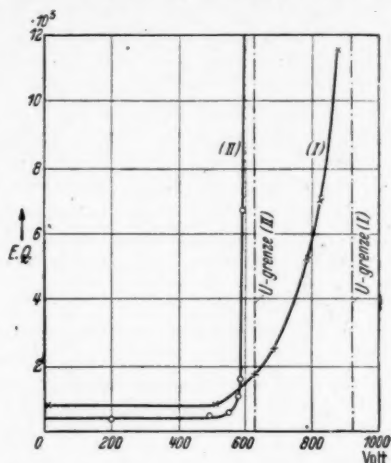


Abb. 4. Registrierte Teilchengröße E. Q. als Funktion der Abscheidenspannung  $U$

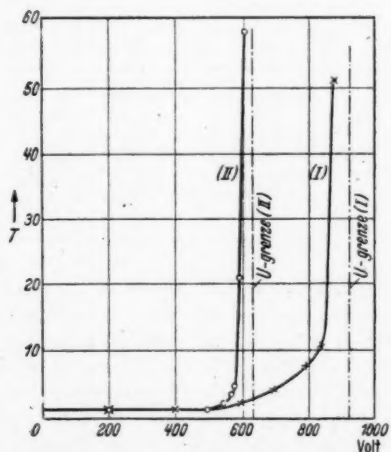


Abb. 5. Townsend-Verstärkungsfaktor  $T$  als Funktion der an die Entladungsstrecke angelegten Spannung  $U$

kungsfaktor  $T$  nimmt zu; von einer bestimmten Grenzspannung 920 Volt an fließt ein Dauerstrom, und einzelne Teilchen können nicht mehr festgestellt werden. Aus der Kurve (I) in Abb. 4 kann man den zu jedem Spannungswert

gehörigen Verstärkungsfaktor  $T$  berechnen, indem man die Zahl der E. Q., die man für bestimmte  $U$ -Werte abliest, durch die Zahl der Primärelektronen, nämlich 76000 dividiert. Die Kurve (I) in Abb. 5 zeigt den Verstärkungsfaktor  $T$  als Funktion der an die Entladungsstrecke angelegten Spannung. Die Kurve (I) Abb. 5,  $q = 760$  mm Hg,  $p = 28$  mm Hg,  $t = 18^\circ \text{C}$ , ist durch drei verschiedene Meßreihen gesichert. Die Zahl der Primärelektronen liegt bei 76000 und die Einsatzspannung für die Dauerentladung stets bei 920 Volt.

Zwischen Druck  $p$ , Feldstärke  $E$  und der Zahl der pro Einheit gebildeten Ionenpaare besteht nach Townsend<sup>6)</sup> die Beziehung  $\alpha/p = f(E/p)$ , genauer  $\alpha/p = A \cdot e^{-B/(E/p)}$ .  $A$  und  $B$  sind in einem bestimmten Gültigkeitsbereich Konstante. Aus den Werten von  $p$ ,  $\alpha$  und  $T$  für verschiedene Spannungen kann man  $\alpha/p$  und  $E/p$  berechnen ( $\alpha$  wird nach der Funktion  $T = e^{\alpha \cdot a}$  berechnet). Der Gasdruck  $p$  wird auf  $0^\circ \text{C}$  reduziert, um eigene Meßwerte mit denen von Townsend vergleichen zu können;  $p_0 = \frac{p \cdot 273}{273 + t} = 26,3$  mm Hg. In Tabelle 1 und Abb. 6, Kurve (I) ist  $\alpha/p_0$  als Funktion von  $E/p_0$  dargestellt. Kurve (II) zeigt die Abhängigkeit für einen Druck  $p_0 = 15,65$  mm Hg unter sonst gleichen Bedingungen. Kurve 6 (II) wird weiter unten diskutiert. Kurve 6 (III) zeigt zum Vergleich die bei Engel-Steenbeck Bd. 1 abgebildete entsprechende Kurve. Man sieht aus der Abb. 6, daß alle diese Werte höher liegen als die in folgender Arbeit gemessenen Werte.

Tabelle 1  
Berechnung von  $\alpha/p_0$  und  $E/p_0$  für  $p_0 = 26,3$  mm Hg

$T$	$\ln T$	$\alpha = \ln T/a$ [Elektr/cm]	$\alpha/p_0$ [Elektr/cm · mm Hg]	$U$ (Volt)	$E = U/a$ (Volt/cm)	$E/p_0$ [Volt/cm · mm Hg]
1,0	0,0	0,0	0,0	200	$1,11 \cdot 10^3$	42,1
1,0	0,0	0,0	0,0	400	$2,22 \cdot 10^3$	84,2
2,0	0,693	3,85	0,146	600	$3,33 \cdot 10^3$	126,5
3,5	1,255	6,97	0,264	700	$3,89 \cdot 10^3$	147,5
7,5	2,02	11,22	0,426	800	$4,44 \cdot 10^3$	164,0
10,2	2,30	12,79	0,484	850	$4,72 \cdot 10^3$	179,0
51,3	3,94	21,9	0,832	870	$4,83 \cdot 10^3$	183,5
197,5	5,29	29,2	1,105	890	$4,94 \cdot 10^3$	187,0

In einer Versuchsreihe II mit reinem Stickstoff als strömendem Gas ist der Druck vor der Düse  $q = 360$  mm Hg, der Druck hinter der Düse  $p = 17$  mm Hg ( $t = 23,5^\circ \text{C}$ ). Das Gas strömt dann mit nur 26 Liter/Std. =  $7,2 \text{ cm}^3/\text{sec}$ . Da der Druck in der Vorkammer nur 46% vom Druck in der Vorkammer bei der Meßreihe I beträgt (reduziert auf gleiche Temperaturen), muß also auch die Anzahl der gebildeten Primärelektronen etwa auf die Hälfte sinken. Es ergibt sich die Zahl der Primärelektronen in Meßreihe II zu 32000, also zu 42% von der Zahl der Primärelektronen in Meßreihe I. Die Kurve (II) in Abb. 4 gibt für Meßreihe II die Ladung als Funktion der Spannung  $U$  und entspricht der Kurve 4 (I) der Meßreihe I. Abb. 5 (II) gibt für Meßreihe II den Verstärkungsfaktor  $T$  als Funktion der Spannung  $U$  und entspricht Abb. 5 (I) der Meßreihe I. Wie vor-

<sup>6)</sup> Handbuch der Radiologie, siehe auch Engel-Steenbeck, Elektrische Gasentladungen, Bd. 1.



her ist weiterhin  $\alpha/p_0 = f(E/p_0)$  in Tabelle 2 berechnet. Die Meßpunkte sind bereits in Abb. 6, Kurve (II) eingetragen. Die Kurve 6 (II) zeigt einen ähnlichen Verlauf wie Kurve 6 (I) der Meßreihe I.

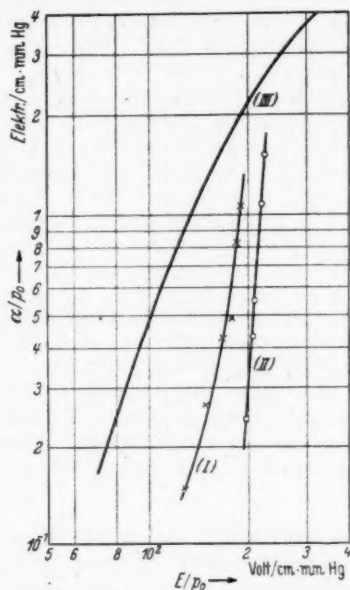

Abb. 6.  $\alpha/p_0 = f(E/p_0)$ 

Tabelle 2  
Berechnung von  $\alpha/p_0$  und  $E/p_0$  für  $p_0 = 15,65$  mm Hg

$T$	$\ln T$	$\alpha = \ln T/a$ [Elektr./cm]	$\alpha/p_0$ [Elektr./cm · mm Hg]	$U$ (Volt)	$E = U/a$ (Volt/cm)	$E/p_0$ (Volt/cm · mm Hg)
1,0	0,0	0,0	0,0	202	$1,12 \cdot 10^3$	71,4
1,1	0,179	0,998	0,0647	494	$2,74 \cdot 10^3$	175,0
1,5	0,406	2,255	0,1438	555	$3,08 \cdot 10^3$	196,5
3,34	1,21	6,71	0,428	578	$3,21 \cdot 10^3$	204,5
4,67	1,54	8,55	0,546	588	$3,26 \cdot 10^3$	208,0
20,5	3,02	16,8	1,073	602	$3,34 \cdot 10^3$	213,0
58,3	4,07	22,6	1,445	618	$3,43 \cdot 10^3$	219,0

Schließlich werden Versuche gemacht, die Ionisierung von  $\beta$ -Strahlen zu messen.

Bei der Meßreihe I an  $\alpha$ -Strahlen wird bei Spannungen von 870 Volt an (großer Verstärkungsfaktor  $T$ ) außer den großen Ausschlägen, die von  $\alpha$ -Strahlen herrühren, tatsächlich noch eine Gruppe kleinerer, von  $\beta$ -Strahlen herrührend, gefunden. Nach Zwischenschalten einer 0,05 mm dicken Aluminiumfolie bleiben die großen Ausschläge weg, die kleinen Teilchen bestehen; nach Entfernen des

Präparatstiftes (Nulleffektmessung) bleiben auch die kleinen Teilchen fort. Aus der Fülle der verschiedenen Ausschlagsgrößen ( $\beta$ -Spektrum) ist in Meßreihe I ( $q = 760$  mm Hg,  $p = 28$  mm Hg,  $t = 18^\circ\text{C}$ ) bei einer Spannung von 870 Volt die am häufigsten vorkommende Ausschlagsgröße 2 mm. Die Zahl der Sekundärelektronen beträgt bei dieser Ausschlagsgröße 44800 nach Eichkurve 3. Da für  $U = 870$  Volt der Verstärkungsfaktor  $T = 51,3$  ist, ergibt sich die Zahl der gebildeten Primärelektronen zu 875. In der Vorkammer von der Länge  $l = 2,1$  cm werden also bei einem Druck von 760 mm Hg und einer Temperatur  $t = 18^\circ\text{C}$  417 Elektronen pro cm Weg gebildet. Das Verhältnis des Ionisierungsvermögens von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Strahlen beträgt demnach  $76000/875 = 87/1$ . Das entspricht innerhalb der Fehlergrenzen auch dem sonst im Mittel angenommenen Wert 100/1.

Durch Meßreihe II ( $q = 360$  mm Hg,  $p = 17$  mm Hg,  $t = 23,5^\circ\text{C}$ ) wird die Zahl der Primärelektronen zu 274, also 137 pro cm Weg gemessen und das Ionisierungsverhältnis von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Strahlen ergibt sich zu  $32000/274 = 117/1$ .

Das Ziel weiterer Messungen ist, eine Statistik über die Zahl der  $\beta$ -Teilchen aufzustellen, wie dies Flammersfeld<sup>7)</sup> bereits für Ra E und Th B—C—C' mit einem Geiger-Müller-Zählrohr auf magnetischem Wege nach der Danysz-schen<sup>8)</sup> Halbkreismethode getan hat. Durch ein veränderliches Magnetfeld läßt sich ein  $\beta$ -Spektrum herstellen, und man kann einen beliebigen Teil des Spektrums in die Vorkammer eindringen lassen und jedesmal Häufigkeit und Ionisierungsvermögen messen. Vorversuche hierzu sind bereits ausgeführt. Außerdem kann man Reichweitestreuungen und andere kernphysikalische Probleme damit untersuchen. Leider wurde die Apparatur während der Vorversuche für weitere Messungen unbrauchbar.

Diese Arbeit wurde von Juli 1943 bis Februar 1944 am Physikalischen Institut der Universität in Leipzig ausgeführt und mußte aus äußeren Gründen abgebrochen werden. Herrn Professor Hoffmann † darf ich auch heute noch an dieser Stelle für die Überlassung der Apparatur und für sehr viele anregende Diskussionen meinen herzlichsten Dank aussprechen. Herrn Professor Hund und Herrn Dr. Fischer danke ich für ihr Interesse, das sie nach dem Tode von Herrn Professor Hoffmann der Veröffentlichung dieser Arbeit entgegenbrachten.

<sup>7)</sup> Flammersfeld, Physik. Z. **38**, 973 (1937); Z. Physik **112**, 727 (1939); **114**, 227 (1939).

<sup>8)</sup> Kohlrausch, Handbuch der Radioaktivität.

Berlin-Lichterfelde-Ost, Jungfernstieg 12.

(Bei der Redaktion eingegangen am 12. 2. 1947.)

# Über Fehlordnungserscheinungen in Silberhalogeniden mit Zusätzen

Von O. Stasiw und J. Teltow

(Mit 3 Abbildungen)

## Inhaltsübersicht

Die Schottky-Wagnersche Fehlordnungstheorie wird für einwertige kristallisierte Ionenverbindungen mit Frenkelscher Fehlordnung erweitert auf den Fall, daß in geringer Menge eingebaute zweiwertige Ionen mit den Fehlstellen des Wirtgitters teilweise assoziieren. Die auf dieser Basis durchgeführte Diskussion der Leitfähigkeitsmessungen von Koch und Wagner ergibt für Bleionen in Silberbromid eine merkliche Assoziation mit Silberionenleerstellen.

## § 1. Fragestellung

Wie aus zahlreichen neueren experimentellen und theoretischen Untersuchungen hervorgeht, sind die physikalischen Eigenschaften der festen Körper in vielen Fällen maßgeblich durch Abweichungen vom idealen Gitterbau, also durch die sogenannten Störstellen des Kristallgitters, bedingt.

Dabei sind in homogenen festen Körpern einfacher Zusammensetzung, abgesehen von groben makroskopischen Störungen (Oberflächenschichten, Korngrenzen) und geometrischen Unvollkommenheiten des Gitterbaues (Deformationen, Mosaikstruktur), im wesentlichen 2 Arten von Störstellen zu unterscheiden.

Einmal bildet jedes eingelagerte gitterfremde Ion oder Atom, sei es nun als Verunreinigung oder als gewollter Zusatz vorhanden, eine Störstelle. Als Beispiel seien die Alkali- und die Silberhalogenide erwähnt, die erst durch minimale, molekular (mischkristallartig) eingelagerte Zusätze photochemisch empfindlich werden [KBr mit  $\text{KH}^1$ , AgBr mit  $\text{Ag}_2\text{S}^2$ )]. Von entscheidender Bedeutung ist dabei die Frage der Wechselwirkung des Fremdions mit den umgebenden Gitterbausteinen: Es kann eine mehr oder minder feste Bindung mit diesen eingehen, so daß es einen Sinn bekommt, von eingelagerten Molekülen oder Komplexen an Stelle von isolierten Fremdionen zu sprechen. Gerade im Fall der Silberhalogenide hatten die experimentellen Ergebnisse der photochemischen Untersuchungen die Existenz solcher Komplexe mit hoher Wahrscheinlichkeit erwiesen<sup>3</sup>).

<sup>1</sup>) R. W. Pohl, Physik. Z. **39**, 36 (1938).

<sup>2</sup>) O. Stasiw u. J. Teltow, Ann. Physik. (5) **40**, 181 (1941).

<sup>3</sup>) O. Stasiw u. J. Teltow, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (Math.-Phys. Kl.) **1944**, 155.

Darüber hinaus ist aber auch schon in reinen, also fremdionenf freien Salzen nach den grundlegenden Arbeiten von Frenkel<sup>1)</sup>, Schottky<sup>2)</sup> und Wagner<sup>3)</sup> eine Fehlordnung anzunehmen: Im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Kristallgittern verläßt eine mit der Temperatur zunehmende Anzahl von Gitterionen ihre normalen Plätze. Hierauf beruht z. B. die Ionenleitung der Salze bei höheren Temperaturen, da nur die fehlgeordneten Ionen im elektrischen Feld wandern können. Man kann also umgekehrt aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit Schlüsse auf diese thermodynamische Fehlordnung der Salze ziehen. Allerdings reichen Messungen an reinen Salzen nicht aus, um die prinzipiell wichtigen Konzentrationen der einzelnen Fehlordnungsstellen und ihre Beweglichkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur unabhängig voneinander zu ermitteln.

Aus dieser Schwierigkeit haben Koch und Wagner<sup>3)</sup> einen Ausweg gewiesen: Sie untersuchen den Einfluß von Zusätzen mit höherwertigen Kationen und Anionen auf die Leitfähigkeit. Speziell die Silberhalogenide boten hier wieder ein besonders geeignetes Untersuchungsobjekt, denn in ihnen ist aus vielen Gründen der einfache Frenkelsche Fehlordnungstyp als vorherrschend anzunehmen: Ein gewisser Bruchteil der Kationen (Ag) hat seine normalen Gitterplätze verlassen und befindet sich auf Zwischengitterplätzen (Symbol  $\text{Ag}_{\square}^+$ ), während gleichzeitig Kationenleerstellen ( $\text{Ag}_{\square}^-$ ) in gleicher Anzahl entstehen. Das Teilgitter der Anionen bleibt bei dieser Fehlordnung völlig intakt. Es wandern also nur 2 Sorten von Ladungsträgern im elektrischen Feld. Nun erhöht z. B. der Einbau von 1%  $\text{CdCl}_2$  in  $\text{AgCl}$  dessen Leitfähigkeit bei  $210^\circ$  auf das 40fache; ähnliche Effekte wurden in den anomalen Mischkristallsystemen  $\text{AgCl-PbCl}_2$  und  $\text{AgBr-PbBr}_2$  gefunden und sind nach Wagner folgendermaßen zu verstehen (Abb. 1): Unter der Annahme, daß die  $\text{Pb}^{++}$  auf normalen Kationenplätzen eingebaut werden,

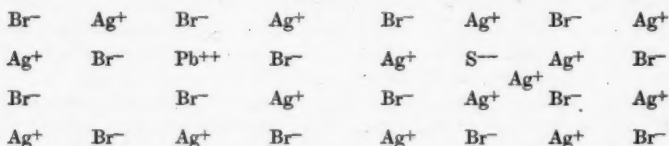


Abb. 1. Einbau anomaler Ionen nach Wagner (schematisch)

müssen zusätzliche  $\text{Ag}_{\square}^+$  in gleicher Anzahl entstehen, da ja aus Elektroneutralitätsgründen nur ein  $\text{Pb}^{++}$ -Ion an die Stelle von zwei  $\text{Ag}^+$ -Ionen treten kann. Diese durch den Zusatz hervorgerufenen  $\text{Ag}_{\square}^+$  bewirken nun den beobachteten Leitfähigkeitszuwachs, aus dem Koch und Wagner rechnerisch mittels des Massenwirkungsgesetzes die Konzentrationen und Beweglichkeiten der Fehlstellen ermitteln, allerdings unter der Voraussetzung, daß sich die Fehlstellen ( $\text{Ag}_{\square}^+$ ,  $\text{Ag}_{\square}^-$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ) nicht gegenseitig beeinflussen oder zu Komplexen assoziieren.

Wenn die Konzentrationen und Beweglichkeiten der Fehlstellen auf Grund derartiger Messungen erst einmal bekannt sind, dann kann man die Fragestellung umkehren und für den Fall anderer Zusätze zum gleichen Salz aus den beobachteten Leitfähigkeitsänderungen auf die Art des Einbaues dieser Zusätze und

<sup>1)</sup> J. Frenkel, Z. Physik **35**, 652 (1926).

<sup>2)</sup> W. Schottky, Z. Elektrochem. **45**, 33 (1939).

<sup>3)</sup> E. Koch u. C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **88**, 295 (1937).

auf eine etwaige Komplexbildung schließen. Dies ist der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit, besonders im Hinblick auf das System  $\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{S}$ . Denn Koch und Wagner nehmen auch in diesem inversen Fall anomaler Anionen an, daß keinerlei Assoziation vorliegt, daß also (Abb. 1) zusätzlich  $\text{Ag}_\square^+$  in gleicher Anzahl wie die eingebauten  $\text{S}^{--}$  entstehen und in gleicher Weise wie die  $\text{Ag}_\square^+$  des reinen  $\text{AgBr}$  im Feld wandern. Koch und Wagner schließen deshalb, da ihre orientierenden Leitfähigkeitsmessungen an diesem System keine meßbare Leitfähigkeitserhöhung ergeben, daß praktisch keine Mischkristallbildung eintritt. Andererseits hatten die photochemischen Untersuchungen am gleichen System<sup>2)</sup> zum gegenteiligen Ergebnis einer starken Komplexbildung geführt, und eine eigene, später mitzuteilende Analyse des Zustandsdiagramms ergab einen Einbau von maximal 1,1 Mol-%  $\text{Ag}_2\text{S}$  bei 392° C.

Zur endgültigen Entscheidung zwischen diesen beiden Auffassungen sind weitere genaue Leitfähigkeitsmessungen erforderlich. Von uns inzwischen angestellte provisorische Messungen führten jedoch noch zu keinem eindeutigen Ergebnis, da die genannte Löslichkeitsgrenze zu klein und die beobachtete Leitfähigkeitszunahme zu gering ist, um quantitative Schlüsse auf Fehlstellenzahl, -beweglichkeit und eine eventuelle Assoziation zu ziehen.

In dieser Hinsicht lassen die von Koch und Wagner untersuchten anomalen Kationen wesentlich präzisere Aussagen zu, da ihre Löslichkeit erheblich größer ist und da die erhaltenen Leitfähigkeitsisothermen einen viel ausgeprägteren Verlauf zeigen (anfangs ein Minimum, dann sehr starker Anstieg). Bei dieser Sachlage erscheint es aussichtsreich, die (von der Art des Zusatzes unabhängigen) Konzentrationen und Beweglichkeiten der Fehlstellen aus den Messungen von Koch und Wagner zu entnehmen; dies ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit. In späteren Veröffentlichungen sollen dann mit Hilfe dieser Zahlen die Messungen am System  $\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{S}$  und anderen Systemen interpretiert werden.

Allerdings kommen Koch und Wagner auf Grund ihrer Auswertung (unter Annahme verschwindender Assoziation) selbst nur zu wenig sicheren Ergebnissen. Vor allem gelingt es ihnen nicht, den zwischen 1 und 2 liegenden Wert des Verhältnisses  $\varphi$  der Beweglichkeiten der  $\text{Ag}_\square^+$  und der  $\text{Ag}_\square^-$  genauer einzuengen. Entsprechend unsicher sind die Werte der Fehlstellenkonzentrationen und -beweglichkeiten. Schottky<sup>3)</sup> hat später betont, daß es bei der Analyse derartiger Leitfähigkeitsisothermen weniger auf die Untersuchung von Einzelmesswerten als auf das Studium ganzer Kurventypen ankommt. Er findet die Messungen von Koch und Wagner auch unter Annahme einer teilweisen Assoziation deutbar und gibt neuerdings<sup>7)</sup> die Abschätzung  $\varphi = 5$ . Als Ausweg aus dieser Unsicherheit blieb nur die Möglichkeit, die Messungen von Koch und Wagner erneut zu analysieren. Wir haben dies mittels der Ausgleichsrechnung und unter Einaräumung einer zunächst beliebigen Assoziation durchgeführt und erhielten tatsächlich im Fall des  $\text{AgBr}$  definierte Werte für Konzentration, Beweglichkeit und Assoziation, die die grundsätzliche Bedeutung der Untersuchung von Koch und Wagner erst ins rechte Licht setzen; denn es gelingt so zum erstenmal, die Fehlordnung in einem einfachen Ionengitter zahlenmäßig festzulegen. Diese Werte werden in § 3 mitgeteilt. § 2 bringt die dazu nötige Verallgemeinerung der Rechnung von Koch und Wagner für den Fall assoziierter Fehlstellen.

<sup>7)</sup> Artikel W. Schottky in: Leuchten und Struktur fester Stoffe, herausgegeben von R. Tomaschek, München und Berlin 1943, S. 10.

## § 2. Fehlordnung anomaler Ionenmischkristalle bei vorhandener Assoziation

## a) Berechnung der Fehlordnungskonzentration

Der Einfachheit halber sei im folgenden streng erfüllte Frenkelsche Fehlordnung vorausgesetzt, d. h. im reinen einwertigen Salz AB existieren nur die Störstellen

$A_{\square}$  mit der Gitterkonzentration\*)  $x_{\square}$ , A-Ionen auf Zwischengitterplätzen,

$A_{\square}$  „ „ „ „  $x_{\square}$ , A-Ionen-Leerstellen

und bewirken allein die elektrische Leitfähigkeit, während das B-Teilgitter völlig intakt bleibt. Die Übertragung der Rechnung auf den allgemeinen Fall bereitet keine Schwierigkeiten, vgl. die Ansätze bei Schottky<sup>5)</sup>.

Bei hinreichend kleinen Fehlordnungskonzentrationen gelten die Gesetze der (idealen) verdünnten Lösungen, und wir können daher die chemischen Potentiale der genannten Störstellen durch

$$\mu_{\square} = E_{\square} + RT \ln x_{\square} \quad (1a)$$

$$\mu_{\square} = E_{\square} + RT \ln x_{\square} \quad (1b)$$

definieren. Dabei bedeuten die  $\mu$  bei unwesentlicher Änderung der Schottkyschen Bezeichnungsweise den Arbeitsaufwand (Zuwachs der freien Energie) bei reversibler Schaffung eines Mols der betreffenden Störstellenart.

Bei der statistischen Begründung von (1a) (1b)<sup>6)</sup> werden die molaren Energien  $E$  der Störstellen zunächst als temperaturunabhängig angenommen, d. h. der Einfluß der Wärmeschwingungen wird vernachlässigt. Die folgende Rechnung umfaßt den allgemeineren Fall temperaturabhängiger Größen.

Nimmt das Salz AB nun eine geringe Menge  $y \geq 0$  (als Molenbruch angegeben) eines anderen Salzes  $CB_2$  auf (Beispiel  $AgBr-PbBr_2$ ), so wird für den entstehenden Mischkristall angenommen, daß die neu hinzukommenden B-Ionen sich normal einbauen. Die aus Neutralitätsgründen zusätzlich entstehenden  $A_{\square}$  vereinigen sich im allgemeinen Fall mehr oder weniger fest mit den C-Ionen zu Komplexen ( $A_{\square}C$ ), die nichts zur Leitfähigkeit beitragen. Die Gitter-Konzentration  $x_k$  dieser Komplexe liegt jedenfalls zwischen den Grenzen 0 (vollkommene Dissoziation entsprechend der Annahme von Koch und Wagner, voller Beitrag der entstandenen  $A_{\square}$  zur Leitfähigkeit) und  $y$  (vollkommene Assoziation, keine Leitfähigkeitserhöhung). Für  $\mu_k$  machen wir analog den Ansatz

$$\mu_k = E_k + RT \ln x_k, \quad (1c)$$

dann gilt für das chemische Potential der freien (nicht komplexbildenden) C-Ionen

$$\mu_C = E_C + RT \ln (y - x_k). \quad (1d)$$

Hinzu tritt die Neutralitätsbedingung

$$x_{\square} - x_{\square} = y - x_k, \quad (2)$$

\*) Gitterkonzentration = Zahl der Fehlstellen, dividiert durch die Zahl der vorhandenen normalen Gitterplätze des fehlgeordneten Ions.



welche besagt, daß der Überschuß der insgesamt vorhandenen freien  $A_{\square}$  über die  $A_{\circ}$  gleich der Zahl der freien C-Ionen ist.

Das hier allein betrachtete thermodynamische Gleichgewicht ist charakterisiert durch die Forderung, daß bei der Verwandlung eines normalen A-Ions in ein Fehlstellenpaar keine Arbeit geleistet wird

$$\mu_A (\text{Gitter}) = \mu_{\circ} + \mu_{\square} = E_A. \quad (3)$$

Das gleiche muß bei der Bildung der Komplexe aus  $A_{\square}$  und freien C-Ionen der Fall sein:

$$\mu_k = \mu_C + \mu_{\square}. \quad (4)$$

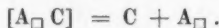
Einsatz der Gleichungen (1) (2) liefert

$$\frac{1}{x_{\circ} x_{\square}} = e^{\frac{E_{\square} + E_{\circ} - E_A}{RT}} = K_1 \quad (5)$$

und

$$\frac{x_k}{(y - x_k) x_{\square}} = e^{\frac{E_{\square} + E_C - E_k}{RT}} = K_2. \quad (6)$$

(5) und (6) ist das Massenwirkungsgesetz für die Reaktionen:



Die Gleichungen (2), (5), (6) genügen zur Berechnung der gesuchten Konzentrationen  $x_{\circ}$ ,  $x_{\square}$  und  $x_k$ . Für die Leitfähigkeit interessieren vor allem  $x_{\circ}$  und  $x_{\square}$ . Das Ergebnis wird besonders übersichtlich, wenn wir die relativen Konzentrationen

$$\xi_{\square} = \frac{x_{\square}}{x^0}, \quad \xi_{\circ} = \frac{x_{\circ}}{x^0} = \frac{1}{\xi_{\square}}$$

in bezug auf die des reinen Salzes (oberer Index 0) einführen, denn für diese gilt ja wegen  $y = x_k = 0$ :

$$x_{\square}^0 = x_{\circ}^0 = x^0 = \frac{1}{\sqrt{K_1}}. \quad (7)$$

Mit  $\frac{K_2}{\sqrt{K_1}} = H$  kommt für  $\xi_{\square}$  die Gleichung 3. Grades

$$\frac{y}{x^0} = \left( \xi_{\square} - \frac{1}{\xi_{\square}} \right) (1 + H \xi_{\square}). \quad (8)$$

Für den Dissoziationsgrad der Komplexe ergibt sich

$$\frac{y - x_k}{y} = \frac{1}{1 + H \xi_{\square}}, \quad (9)$$

er hat demnach für sehr geringe Zusätze ( $\xi_{\square} \sim 1$ ) seinen größten Wert  $\frac{1}{1 + H}$  und fällt mit zunehmendem  $y$  ab.

Wir diskutieren einige Grenzfälle von (8):

1. Vollständige Assoziation:  $H = \infty$ ,  $\xi_{\square} = 1 = \xi_{\circ}$ ,  $x_k = y$ . Fehlstellenzahl und damit Leitfähigkeit ändern sich nicht gegenüber den Werten des reinen Salzes.
2. Vollständige Dissoziation:  $H = 0$ . (8) wird dann in  $\xi_{\square}$  quadratisch mit der Lösung

$$\xi_{\square} = \frac{y}{2x^0} + \sqrt{\left(\frac{y}{2x^0}\right)^2 + 1}. \quad (10)$$

3. Hohe Assoziation,  $H\xi_{\square} \gg 1$ :  $\xi_{\square} = \sqrt{\frac{y}{Hx^0} + 1}$ . (11)

Nur für genügend große  $y$  wächst also  $\xi_{\square}$  proportional mit der Wurzel aus der Zusatzkonzentration.

Der Fall eines Zusatzes  $A_kD$  (Beispiel  $AgBr-Ag_2S$ ) in der Konzentration  $y \geq 0$  läßt sich völlig analog behandeln. Hier ist nach Wagner mit der Bildung zusätzlicher  $A_{\circ}$  zu rechnen, da angenommen wird, daß sich die  $D$  auf normalen  $B$ -Plätzen einbauen. Bei teilweiser Bildung von Komplexen  $[A_{\circ}D]$  treten an die Stelle von (1d), (2), (4), (6) die Gleichungen

$$\mu_D = E_D + RT \ln (y - x_k), \quad (1d')$$

$$x_{\circ} - x_{\square} = y - x_k, \quad (2')$$

$$\mu_k = \mu_D + \mu_{\circ}, \quad (4')$$

$$\frac{x_k}{(y - x_k)x_{\circ}} = e^{\frac{E_{\circ} + E_D - E_k}{RT}} = K'_2. \quad (6')$$

Da (2') und (6') lediglich durch Vertauschung von  $\circ$  und  $\square$  aus (2) und (6) hervorgehen, lautet das Ergebnis mit  $\frac{K'_2}{\sqrt{K_1}} = H'$ :

$$\frac{y}{x^0} = \left(\xi_{\circ} - \frac{1}{\xi_{\circ}}\right) \left(1 + H' \xi_{\circ}\right). \quad (8')$$

#### b) Zusammenhang mit der Leitfähigkeit

Da  $A_{\circ}$  und  $A_{\square}$  die einzigen Träger des Stromes sind, gilt für die Leitfähigkeit  $\kappa$  der Ansatz

$$\kappa = e(N_{\circ}u_{\circ} + N_{\square}u_{\square}), \quad (12)$$

mit

$N$  = Trägeranzahlen pro Raumeinheit,  
 $u$  = Beweglichkeiten,  
 $e$  = Elementarladung.

Dividieren wir durch die für das reine Salz angeschriebene Gleichung:

$$\kappa^0 = eN_{\circ}^0(u_{\circ} + u_{\square}), \quad (12a)$$

so folgt mit den Abkürzungen  $\frac{u_{\circ}}{u_{\square}} = \varphi$ ,  $\frac{\kappa}{\kappa^0} = z$ :

$$z = \frac{\xi_{\square} + \frac{\varphi}{\xi_{\square}}}{1 + \varphi} = \frac{1}{1 + \varphi} + \varphi \xi_{\circ}. \quad (13)$$

Denkt man sich hier  $\xi_{\square}$  mittels (8) eingesetzt, so folgt eine Gleichung für  $z$  als Funktion von  $\varphi, H, x^0$  und den bekannten Zusatzkonzentrationen  $y$ . Durch Messung relativer Leitfähigkeitszunahmen  $z$  bei 3 verschiedenen Zusatzkonzentrationen ist es also im Prinzip möglich, die Unbekannten  $\varphi, H$  und  $x^0$  zu ermitteln. Bei mehr als 3 Messungen sind  $\varphi, H$  und  $x^0$  durch Ausgleichsrechnung so zu bestimmen, daß die mittels (13) und (8) daraus folgenden  $z$ -Werte mit den Quotienten der Meßwerte  $\kappa_m$  und  $\kappa_m^0$  möglichst gut übereinstimmen. Das wird in § 3 mit den Meßwerten von Koch und Wagner durchgeführt.

Die genaue Diskussion von (13) liefert als Funktion von  $\frac{y}{x^0}$  bei konstantem  $H$  Kurven ähnlich der von Koch und Wagner diskutierten, aus (13) und (10) folgenden Hyperbelschar für  $H = 0$ . Zum Unterschied gegen diese gibt es jedoch für  $H > 0$  keine Asymptote, da die Kurven für große  $y$  zur  $y$ -Achse umbiegen. Zunehmende Assoziation setzt  $z$  im allgemeinen herab. Für  $\varphi > 1$  ergibt sich ein Minimum

$$\xi_{\square \min} = \sqrt{\varphi}, \quad z_{\min} = \frac{2\sqrt{\varphi}}{1 + \varphi} \quad (14)$$

unabhängig von  $H$ .

Für  $\varphi > 1$  folgt so anfangs ein Absinken der Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration  $y$  des Zusatzes  $\text{CB}_2$  bis zum Minimum (14), da infolge Massenwirkungsgesetz die beweglicheren  $\text{A}_{\text{O}}$  durch den Zusatz zunächst „ausgesalzen“ werden. Genau dies haben Koch und Wagner beobachtet.

Aus (12a) folgt

$$x^0 = \frac{\rho}{M} F x^0 u_{\text{O}} \left( 1 + \frac{1}{\varphi} \right) \quad (15)$$

$\rho$  Dichte  
 $M$  Molekulargewicht  
 $F$  Faradayzahl,

wenn also  $x^0$  und  $\varphi$  durch Messungen am Salz mit Zusatz bestimmt sind, liefert die Leitfähigkeit des reinen Salzes die Beweglichkeit der Fehlstellen. Damit sind sämtliche fraglichen Größen aus dem Experiment ermittelbar.

### § 3. Ergebnisse

Die Rechnung ging von den  $\kappa_m$ -Werten in Tabelle 3 der Arbeit von Koch und Wagner<sup>9)</sup> aus. Zugelassen wurden nur diejenigen Werte im Bereich  $0 \leq y \leq 0,025$ , die diese Autoren als im homogenen Mischkristallgebiet liegend annahmen<sup>9)</sup>. Im Fall  $\text{AgCl}$  wurde aus den Werten für  $\text{PbCl}_2$ - und  $\text{CdCl}_2$ -Zusätze das Mittel gebildet. Der Annahme gleicher absoluter Meßgenauigkeit für alle  $\kappa_m$  einer Isotherme entsprach die Verwendung gleicher Gewichte für die Quotienten  $\frac{\kappa_m}{\kappa_m^0}$ . Die übliche Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate<sup>10)</sup> (für  $\text{AgBr}$  mehrmals wiederholt, für  $\text{AgCl}$  nur einmal angewendet) führte dann

<sup>9)</sup> Eine Nachprüfung der Mischgrenzen mit Hilfe einer inzwischen wieder beschafften Röntgenapparatur ist in Vorbereitung.

<sup>10)</sup> Vgl. F. Kohlrausch, *Praktische Physik*, Band 1, 19. Auflage 1944, Leipzig und Berlin, S. 20–23.

Tabelle 1

Sub- stanz	Temp. °C	$\varphi = \frac{u_{\circ}}{u_{\square}}$	$H$	$x^0 = \frac{1}{\sqrt{K_1}}$	$K_2 = \frac{H}{x^0}$	Dissoziationsgrad für $y = 0 \mid y = 0,008$		$\frac{u_{\circ}}{\text{cm}^2/\text{Volt sec}}$	$\Sigma v^2$
AgBr	350	1,32 $\pm 0,19$	0,56 ( $\pm 1,34$ )	0,0035 ( $\pm 0,0048$ )	162	0,64	0,51	0,0047	0,0010
	300	1,74 $\pm 0,14$	0,0514 $\pm 0,0077$	0,00225 $\pm 0,00021$	22,8	0,95	0,85	0,0017	0,0015
	250	2,67 $\pm 0,33$	0,0095 $\pm 0,0011$	0,000785 $\pm 0,000082$	12,1	0,99	0,92	0,00115	0,0067
	210	2,72 $\pm 1,36$	0,0046 $\pm 0,0014$	0,000346 $\pm 0,000042$	13,4	0,995	0,91	0,00064	0,032
AgCl	350	1,53 $\pm 0,52$	0,0020 $\pm 0,0018$	0,00114 $\pm 0,00026$	1,75	0,998	0,986	0,00109	0,029

von Näherungswerten  $\varphi$ ,  $H$ ,  $x^0$  zu den endgültigen Werten (Tab. 1), die der Forderung  $\Sigma v^2 = \sum \left( \frac{\kappa_m}{\kappa_m^0} - z \right)^2 = \text{Min.}$  genügen.

Dabei ist jeweils der nach der Gaußschen Fehlertheorie errechnete mittlere Fehler dieser Größen angegeben, der in bekannter Weise von der Fehlerquadratsumme  $\Sigma v^2$ , der Anzahl der Meßpunkte und den partiellen Ableitungen von  $z$  nach  $\varphi$ ,  $H$ ,  $x^0$  abhängt. Diese Fehler betragen für AgBr (abgesehen von den durch einen groben Meßfehler bei  $y = 0,001$  entstandenen Werten für 350°) durchschnittlich 10% und nehmen mit sinkender Temperatur zu, so daß sie bei 210° bereits 30–50% erreichen. Für AgCl sind die Fehlerbeträge schon bei 350° so hoch, daß sich für  $\varphi$  und  $H$  nur schlecht definierte Werte ergeben; deshalb wurde auf die Auswertung der Wagnerschen Zahlen für AgCl bei tieferen Temperaturen verzichtet. Der Grund für diesen Gang des Fehlers ist folgender: Mit abnehmender Temperatur und beim Übergang von AgBr zu AgCl wird die Abhängigkeit der Leitfähigkeitszunahme  $z$  von der relativen Zusatzkonzentration  $\frac{y}{x^0}$  mehr und mehr linear; die charakteristische Krümmung der entsprechenden Kurven (siehe Abb. 4–7 in \*) verschwindet zusehends. ( $H \rightarrow 0$ ,  $\xi_{\square} \gg 1$  in (8).) Eine quasi-lineare Abhängigkeit bedeutet aber, daß  $\varphi$  und  $x^0$  in (13) nahezu nur noch in einem Faktor gemeinsam auftreten und sich daher nicht mehr einzeln bestimmen lassen. Für AgCl lassen also die Meßwerte von Koch und Wagner tatsächlich keine sicheren Schlüsse zu; hier muß vielmehr erst durch weitere Messungen bei kleinen Zusatzkonzentrationen  $y$  der noch gekrümmte Kurventeil nahe  $y = 0$  eindeutig festgelegt werden.

Dagegen liefern die Meßwerte für AgBr recht genaue Ergebnisse, und auch die etwas unsicheren Zahlen für 350° ordnen sich gut in den Temperaturgang ein. Hier spielt, wie aus Tab. 1 hervorgeht, die Assoziation tatsächlich eine wichtige Rolle, während sie für AgCl entsprechend der Wagnerschen Annahme vernachlässigt werden kann. Probeweise wurde die Ausgleichsrechnung für die AgBr-Isotherme 300° mit  $H = 0$  durchgeführt und ergab  $\varphi = 1,20$ ,  $x^0 = 0,00393$  mit

einer Fehlerquadratsumme 0,022, die also 15mal größer ist als in Tab. 1. Dies Beispiel zeigt (Abb. 2), wie schlecht die Annahme  $H = 0$  den Meßergebnissen von Koch und Wagner an AgBr gerecht wird.

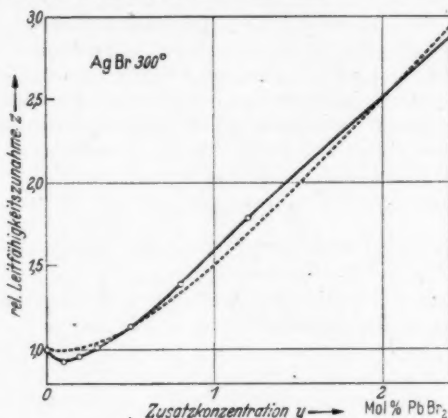


Abb. 2. Die 300°-Isotherme

- Meßwerte von Koch und Wagner
- Ausgleichskurve mit Assoziation
- Ausgleichskurve ohne Assoziation

Die Dissoziation der Komplexe nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Dies vom Verhalten vieler Gase völlig abweichende Verhalten erklärt sich aus der Kopplung der beiden Gleichgewichte (5) und (6) mit abweichender Temperaturabhängigkeit. Weiteres hierzu in § 4.

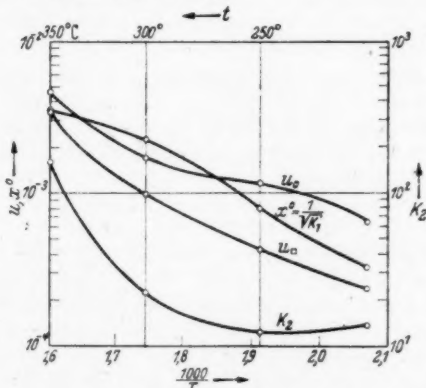


Abb. 3. Konzentration  $x^0$  und Beweglichkeiten  $u$  der Fehlstellen in AgBr. Assoziationskonstante  $K_2$  für eingelagerte  $Pb^{++}$

Die Werte für  $\varphi$  zeigen den bei vielen festen Elektrolyten gefundenen Verlauf: zunehmende Ungleichheit der Beweglichkeiten mit abnehmender Temperatur (Abb. 3).

Die Fehlordnungskonzentrationen  $x^3$  ergeben sich für AgBr etwa nur halb so groß wie bei Koch und Wagner, entsprechend höher liegen die Werte der Beweglichkeiten. Bei linearer Extrapolation ergibt sich für den Schmelzpunkt (422°) eine Fehlordnung von 1%, für 400° von 0,7%, d. h. 1,4% für beide Störstellenarten zusammengenommen. Das ist erheblich weniger als die von Wagner und Beyer<sup>11)</sup> aus dem rohen Vergleich mit dem Leitvermögen der Schmelze, die zu 100% fehlgeordnet angesehen wird, geschätzten 16% Fehlordnung bei 400°. Natürlich bleibt es fraglich, ob man die Extrapolation bis in die Nähe des Schmelzpunkts fortsetzen darf. Hierüber geben Leitfähigkeitsmessungen bei 400° Aufschluß, über die eine der nächsten Arbeiten berichtet.

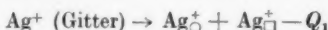
#### § 4. Diskussion

Der große Unterschied im Temperaturgang der Massenwirkungskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  bedarf noch näherer Erörterung.

Rein thermodynamisch läßt sich zunächst in üblicher Weise die Zerfallsenthalpie (= negative Dissoziationswärme)

$$Q = \frac{d \ln K}{d \left( \frac{1}{RT} \right)}$$

berechnen. Für die Reaktion



ergibt sich so eine im wesentlichen temperaturkonstante Fehlordnungsenthalpie  $Q_1$ , die daher näherungsweise mit der in Gleichung (5) auftretenden Energiegröße  $E_\square + E_\square - E_A$  übereinstimmt und etwa 20500 cal/Mol = 0,89 eVolt beträgt. Der Beitrag der Wärmeschwingungen zur Fehlordnung der  $\text{Ag}^+$  ist also tatsächlich gering. Völlig anders verhält sich dagegen die in gleicher Weise berechnete Enthalpie  $Q_2$  des Komplexzerfalls:



Für den Bereich 210/250° ergibt sich als Mittelwert + 1250 cal/Mol = + 0,054 eV, für 300/350° - 28000 cal/Mol = - 1,21 eV, also eine außerordentlich starke Änderung mit der Temperatur. Der Zerfall der Komplexe ist demnach bei ca. 230° ein schwach endothermer, bei 325° ein stark exothermer Vorgang. Aus dem gleichen Grund stimmt  $Q_2$  keinesfalls mit  $E_\square + E_\square - E_k$  (Gleichung (6)) überein; dies bedeutet einen nicht mehr zu vernachlässigenden Beitrag der Wärmeschwingungen.

Fassen wir nämlich den Kristall im Sinne der Gleichungen (1a) bis (1d) als ideale Lösung<sup>12)</sup> der Störstellen  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Ag}_\square^+$ ,  $\text{Ag}_\square^+$  im AgBr-Gitter auf, so ist nach Kirchhoff  $dQ/dT$  gleichzusetzen mit der Differenz der Molwärmern der Reaktionspartner im reinen Zustand<sup>13)</sup> (der hier allerdings streng genommen nicht realisierbar ist), oder anders ausgedrückt: Der gefundenen Änderung der Zerfallsenthalpie müssen entsprechende Änderungen der inneren Enthalpien der

<sup>11)</sup> C. Wagner u. J. Beyer, Z. physik. Chem. (B) **32**, 113 (1936); vgl. F. Seitz, Physic. Rev. **54**, 1111 (1938); **56**, 1063. (1939).

<sup>12)</sup> A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik II/2, § 154.

<sup>13)</sup> A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik II/1, § 8.



Reaktionspartner zugrunde liegen. Diese Änderungen sind für  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Pb}^{++}$  sicher nur gering. Denn z. B. die Annahme einer großen Änderung für  $\text{Ag}^+$  würde eine entgegengesetzte Änderung für  $\text{Ag}^-$  erfordern, damit  $Q$ , temperaturkonstant bleibt — ein wenig wahrscheinliches Verhalten. Die Ursache dürfte daher in einer Enthalpieänderung der Komplexe selbst liegen.

Rein qualitativ erscheint es durchaus verständlich, daß dieser Komplex mit zunehmender Temperatur infolge einer allmählichen „inneren Umwandlung“ (vgl. etwa die Rotationsumwandlungen in Molekülgittern) oder Umlagerung innerhalb des Wirtgitters soviel Energie (z. B. von Schwingungen) zusätzlich aufnimmt, daß er bei  $325^\circ$  mit viel größerer Wärmetönung zerfällt als bei  $230^\circ$ . Damit verlassen wir allerdings schon den Boden des Schottky-Wagnerschen Modells, das ja auch für den Komplex durchaus fixe Positionen der Störstellen vorschreibt (Abb. 1).

Quantitativ ergeben sich Energiebeträge, die alle bisher bei ähnlichen Vorgängen gefundenen Werte weitaus übersteigen. Denn es müßte sich ja zwischen  $230^\circ$  und  $325^\circ$  die Molwärme des Komplexes durchschnittlich um 300 cal pro Grad ändern, bzw. die Umwandlungswärme müßte  $29\,000\text{ cal} = 1,2\text{ eVolt}$  pro Komplex betragen; das ist über eine Größenordnung mehr als die Gitterschwingungsenergie bei den fraglichen Temperaturen, erreicht vielmehr bereits den Bereich der Elektronenenergien. Man müßte also eine bei ungefähr  $300^\circ$  eintretende Elektronenumordnung im Komplex annehmen, etwa einen ähnlichen Vorgang wie die zur Deutung der photochemischen Versuche angenommene Bildung von Komplexen  $\text{Ag}_2[\text{Ag}_2\text{S}_2]^{2+}$ . Doch ist ein solcher, allein durch die Temperaturänderung bewirkter Prozeß sehr unwahrscheinlich.

Dies Versagen in quantitativer Hinsicht bedeutet noch kein Argument gegen die Schottky-Wagnersche Fehlordnungsvorstellungen. Abgesehen von der experimentell noch zu prüfenden Möglichkeit, daß bei der Heranziehung der Meßwerte von Koch und Wagner die Mischgrenze des Systems  $\text{AgBr-PbBr}_2$  überschritten werde, ist vielmehr anzunehmen, daß die Grundvoraussetzung der ganzen Rechnung, die Idealität der Mischung, im benutzten Konzentrationsbereich (bis 2,5 Mol.-% Zusatz!) nicht mehr gilt. Lassen wir sie fallen, rechnen wir also mit weiterer gegenseitiger Beeinflussung der Störstellen, d. h. mit nicht-verschwindenden Mischungs- und Verdünnungswärmen, so gilt die Kirchhoffsche Beziehung nur noch für die partiellen Molwärmen der Reaktionsteilnehmer in der vorliegenden Mischung, die keine unmittelbare physikalische Bedeutung besitzen<sup>13)</sup>; damit würde der schroffe Temperaturgang von  $K_2$  verständlicher.

Darüber hinaus aber ist dann der ganze Gang der Rechnung und Auswertung nicht mehr aufrechtzuerhalten, da die Aktivitätskoeffizienten als neue Unbekannte hinzukommen. Man kann jedoch versuchen, den Ansatz (1a) bis (1d) wenigstens teilweise beizubehalten. Bringt man z. B. lediglich an  $y$  eine Aktivitätskorrektur an, so könnte allein schon dadurch die Krümmung der Isothermen und damit z. B. die  $H$ -Werte ganz wesentlich geändert werden. Eine andere Möglichkeit bietet die Auffassung des Systems als „reguläre“ Mischung<sup>12)</sup> mit dem Ansatz

$$\mu = E + \frac{\Theta(x_i)}{T} + RT \ln x.$$

Die Energiegrößen  $E$  werden also durch konzentrationsabhängige Glieder erweitert.

Die inzwischen begonnenen weiteren genauen Messungen werden im Verein mit einer Prüfung des Abweichens vom idealen Verhalten zeigen, ob die Vorstellung einer inneren Umwandlung der Komplexe qualitativ den Tatsachen entspricht. Als grundsätzlich wichtig ist festzuhalten, daß sich aus Leitfähigkeitsmessungen in der geschilderten Weise auch Schlüsse auf die Art des Einbaus von Fremdionen ziehen lassen, und zwar gerade im Gebiet kleiner Konzentrationen, wo viele andere Methoden versagen.

Abschließend sei nochmals kurz auf den Fall anomaler Anionen eingegangen. Entsprechend der in § 1 skizzierten Fragestellung gestatten die in § 3 errechneten Werte  $\varphi$  und  $x^0$  für verschiedene Temperaturen, die durch andere Zusätze in AgBr bewirkten Leitfähigkeitsänderungen zu berechnen. Der Vergleich mit den experimentellen Daten liefert Aussagen über die Komplexbildung der Ionen des Zusatzes mit den Fehlstellen des AgBr-Gitters. Schon jetzt sei erwähnt, daß für den Zusatz  $\text{Ag}_2\text{S}$  so eine beträchtliche Assoziation zu Komplexen von der Form  $[\text{Ag}^+\text{S}^-]$  nachgewiesen werden kann. Denn die Anwendung der Gleichungen (13) und (8') mit  $H' = 0$  ergibt innerhalb des von uns ermittelten Mischkristallgebiets bei  $300^\circ$  und  $350^\circ\text{C}$  Leitfähigkeitszunahmen bis über 10%, die experimentell weder von Koch und Wagner noch bei eigenen Vorversuchen beobachtet wurden. Diese Assoziation steht durchaus im Einklang mit den Ergebnissen der photochemischen Untersuchungen<sup>2)</sup>.

Hinzu kommt ein weiterer optischer Befund. Bleisulfid PbS löst sich merklich in AgBr, und zwar, wie aus der entstehenden auch durch  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zusatz bewirkbaren Zusatzabsorption hervorgeht, unter Zerfall in  $\text{Pb}^{++}$ - und  $\text{S}^{--}$ -Ionen, die im Sinne der vorhergehenden Überlegungen mit den Fehlstellen des AgBr-Gitters Komplexe bilden. Durch weitere Zugabe von  $\text{PbBr}_2$  nimmt nun die Zusatzabsorption beträchtlich ab, wie sich schon mit dem Auge feststellen läßt. Dies ist zweifellos als „Aussalzeffekt“ zu verstehen: Die Konzentration der  $\text{Ag}^+$  und damit auch die der lichtabsorbierenden  $[\text{Ag}^+\text{S}^-]$  verringert sich infolge Schaffung zusätzlicher Lücken. Durch Kombination optischer und elektrischer Untersuchungen am System AgBr-PbS und ähnlichen Systemen sind weitere wichtige Aufschlüsse zu erwarten.

Dresden, Laboratorium für die Physik fester Körper an der Techn. Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 17. 11. 1946.)

---

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Möglich, Berlin-Buch, Lindenberger Weg 74  
für den Verlag: Hofrat Dr. Arthur Meiner, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B  
für den Anzeigenteil: Ferdinand Hauckold, Berlin SW 68, Neue Grünstraße 18  
(Arbeitsgemeinschaft medizinischer Verlage G. m. b. H.)

(1) Paul Dünnhaupt, Köthen L 16